



TITLE:

# 魚肉ねり製品の保水性に関する研究( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

赤羽, 義章

---

CITATION:

赤羽, 義章. 魚肉ねり製品の保水性に関する研究. 京都大学, 1990, 農学博士

ISSUE DATE:

1990-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r7192>

RIGHT:

# 魚肉ねり製品の保水性に関する研究

赤羽義章

1989

# 魚肉ねり製品の保水性に関する研究

赤羽義章

1989

# 目 次

緒 言	1
第Ⅰ章 かまぼこ保存中の遊離水と弾力の変化	4
第1節 ケーシング詰かまぼこと真空包装かまぼこの 遊離水と弾力の変化	4
第2節 真空包装かまぼこの遊離水と弾力に及ぼす 製造条件の影響	10
第Ⅱ章 かまぼこの保水性及びその測定法	18
第1節 水分吸着等温法によるかまぼこの水の状態	21
第2節 熱重量分析法によるかまぼこの水の状態	27
第3節 加圧法によるかまぼこの水の状態	31
第4節 吸出法によるかまぼこの水の状態	38
第5節 総合考察	40
第Ⅲ章 pH及び食塩濃度とかまぼこの保水性	43
第1節 すり身及びかまぼこの保水性に及ぼす pHの影響	44
第2節 すり身及びかまぼこの保水性に及ぼす 食塩の影響	50
第3節 すり身のpH及び食塩濃度とかまぼこの物性	54
第Ⅳ章 加工温度条件とかまぼこの保水性	59
第1節 塩ずり及び加熱における温度条件と かまぼこの保水性	60

第2節	塩すり身の坐りとかまぼこの保水性	-----	67
第3節	総合考察	-----	79
第V章	包装かまぼこからの水の遊離	-----	82
第1節	かまぼこの中の遊離水の状態	-----	83
第2節	かまぼこの加工条件と遊離水の関係	-----	87
第3節	かまぼこの遊離水に対するデンプンの効果	----	90
第VI章	総 括	-----	98
SUMMARY		-----	101
謝 辞		-----	106
文 献		-----	107

## 結 言

かまぼこは独特の食味と食感を有する日本の伝統的な魚肉タンパク質食品であるが、その重量の75%前後の多量の水を含んでいるため非常に腐敗しやすく、かつては製造されてから僅か数日内には消費されるべき食品であった。

しかし、近年の家族構成、食嗜好、加工法、流通条件の変化によって、その製品形態に変化が生じてきた。品目が多様化すると共に、必要な時に必要な量だけ消費出来るように、個々の内容量の少ない小口包装製品が増加した。包装されたかまぼこは、包装形態によって差はあるが、無包装製品より微生物による変敗が遅く長い期間の保存に耐える利点を有するが、真空包装かまぼこやリテーナ成形かまぼこなど密封包装された製品では、流通から消費するまでの間にかまぼこ包装フィルムとの間に経時的に水が遊離して商品価値が低下しやすく、この遊離水に微生物が増殖して変敗を起こす原因ともなる。無包装や簡易包装の板付かまぼこであれば、水が遊離したとしてもその水は板に吸収されたりあるいは蒸散するが、通気性の無いフィルムによる密封包装では遊離した水がそのまま包装内部に残ることになる。このことは包装形態が変化したことに伴う製品保存中の品質低下の新しい問題として捉えられる。さらに、かに風味かまぼこなど一部の製品は急速凍結されて、国外にも輸出されるようになって来た。解凍してから消費されるまでの遊離水も当然問題とされるところであろう。

かまぼこの持つ物性の中で品質を決定する最も重要な要素は言うまでもなく製品の弾力すなわち足であり、初期の清水<sup>1,2)</sup>や平野<sup>3)</sup>の研究以来、魚肉タンパク質のかまぼこゲル形成に関しては極めて多くの研究が行われて来た。かまぼこの水に関する研究は志水ら<sup>4,5)</sup>によって始められ、岡田<sup>6)</sup>の研究などがあるが、その数は少ない。1973年の日本水産学会春季大会では「水産食品と水分」のシンポジウムが開催され、その内容は「食品の水—水分活性と水の挙動」<sup>7)</sup>としてまとめられている。その中ではかまぼこの水の問題につ

いても取り上げられ、魚肉やすり身及びかまぼこの水の束縛度あるいはかまぼこの弾力と水の束縛度との関係について、核磁気共鳴（NMR）、X線回析、赤外吸収スペクトル、けい光分析、熱分析、誘電率測定などによる分析結果が論じられている。その後、丹羽らの<sup>8-13)</sup> タンパク質の分散状態と結合水量あるいは魚肉の坐りに伴うタンパク質の疎水基と水の挙動に関する研究、赤羽ら<sup>14)</sup> の示差走査熱分析（DSC）によるかまぼこの弾力と水の関係、高分子多糖類、<sup>15-17)</sup> 大豆タンパク質<sup>18)</sup> の添加と水の関係などの研究が報告されている。

一方、畜肉とその加工品の保水性についてはGrauら、<sup>19-22)</sup> Wierbickiら、<sup>23)</sup> Hammら<sup>24)</sup> をはじめとして研究は極めて多い。畜肉では死後硬直、冷凍、解凍を経て流通あるいは加工に至るまでに肉塊から多量のドリップが発生し、外観の劣化、目減り、バクテリア汚染や肉成分の損失が起きる。加工工程において肉の保水性が変化して肉製品の品質への影響が大きいことが畜肉において保水性に関する多くの研究がなされている理由であろう。しかし、ハム・ソーセージなどの畜肉製品とかまぼこでは製品形態が大きく異なるため、畜肉での結果がそのままかまぼこにあてはまるとは限らない。

以上に述べたごとく、かまぼこに関する既往の研究を見るに、魚肉タンパク質の面から行われた研究に比較して、水の面から行われた研究は極めて少ない。したがって、包装かまぼこからの水の遊離という実際的な問題に関連した研究はほとんど見受けられないといっても過言ではない。近年の新しい問題としての包装かまぼこの遊離水の問題を解決するためには、まずかまぼこ自体の保水性に関する知見を集積することが必要であると考えられる。

そこで、本研究では魚肉を塩ずりして塩すり身とし、これを加熱してかまぼことする過程において魚肉中の水の状態がどの様に変化し、そのことがかまぼこの保水性あるいは包装かまぼこの遊離水とどの様な関係にあるかを調べることに着手した。実験材料としては多くの魚種を用いることが望ましいが、一定品質の原料を常時入手することが困難であるので、かまぼこ製造の原料として最も多量に使用されているスケトウダラ冷凍すり身を用い、供試

魚種を統一した。まず、包装かまぼこの水の遊離や弾力の変化などの物性変化の概況を知るために、含水量と包装形態の異なるかまぼこを調製してこれらを保存して遊離水の発生を調べた。次に、水分吸着等温線や熱重量分析（TG）によってかまぼこの中の水を束縛度の異なるいくつかの状態に分け、束縛度の弱い水が多量に存在することを確認した。さらに、かまぼこの水分を束縛度の違いにより量的に区分けするための簡易法として、加圧法を確立した。この加圧法によれば多数の検体を比較的短時間に処理できるので、これを用いてかまぼこの製造工程における、すり身への加水量、pH、食塩濃度、塩ずり温度、加熱方法などの条件がすり身やその加熱ゲルであるかまぼこの水の状態や保水性にどのように関係しているかについて検討した。加えて、包装かまぼこの遊離水と関係が深い束縛度の弱い水のかまぼこの中における状態及び遊離水の発生機構を検討すると共に、かまぼこへのデンプンの添加が遊離水をどのように抑制するかについても調べた。これらの検討により得られた成果を取りまとめてここに示す次第である。



## 第 I 章 かまぼこ保存中の遊離水と弾力の変化

かまぼこは魚肉に食塩を加えてすり潰し、塩溶性の筋原繊維タンパク質を溶解させたのち、加熱して製造する独特のテクスチャーを有する食品である。かまぼこは多量の水を含んでいるため腐敗しやすいが、真空包装かまぼこのような密封包装後加熱殺菌されるかまぼこは保存性に優れている。反面、流通あるいは保存期間中にかまぼこ包装の高分子フィルムの間に経時的に水が遊離するなど現場的な問題が発生するようになった。

魚肉やかまぼこには束縛度の異なるいくつかの水の状態が存在することが知られており、<sup>25)</sup> この水の遊離は束縛度の弱い水によるものと考えられるが、詳細については解明されていない。特に包装かまぼこにおける遊離水問題についてはほとんど研究例が見られないのが実状である。また、かまぼこ保存中の物性変化を調べた例であっても、多くは副原料のデンプンを加えた系<sup>15, 16)</sup> について行なわれているので、デンプン無添加で製造したかまぼこを保存したときに、弾力や遊離水などのかまぼこの物性にどのような変化が生じるのか実験的に把握しておくことが必要であると考えた。

### 第1節 ケーシング詰かまぼこと真空包装かまぼこの遊離水と弾力の変化

かまぼこの包装形態は魚肉の塩すり身を耐熱性高分子フィルムで包装してから加熱して製品にするものと、塩すり身を加熱してかまぼこにしてから包装して製品とするものに大別される。前者には塩すり身を円筒型高分子フィルムに詰めて加熱するケーシング詰かまぼこ、塩すり身を板付けしてからシート状高分子フィルムで包装して枠型（リテナー）に入れて加熱するリテナー成形かまぼこがある。後者には塩すり身を加熱してかまぼこを作り、これをそのまままたは適当なサイズに切断して高分子フィルム袋に入れて脱気

して包装するもの（真空包装かまぼこ）と常圧で包装するもの（常圧包装かまぼこ），あるいは通気性フィルムに入れて包装するもの（簡易包装かまぼこ）がある．包装かまぼこの物性変化を調べるに際し，気密性の高いものとして，前者よりケーシング詰かまぼこを後者より真空包装かまぼこを選択して保存中の物性の変化を調べることにした．

#### 1.1.1. 実験方法

かまぼこの調製 スケトウダラ無塩冷凍すり身（日本水産・峰島丸・特級，pH6.76）を用い，製品仕上がりに対して，食塩2.5%及び水を20，25，30，35%加えて4種類の塩すり身A，B，C，Dを調製した．これらの塩すり身を直径32mmのケーシングに詰めて，90℃で40分間加熱してケーシング詰かまぼこを調製した．このケーシング詰かまぼこのケーシングを取り去り，両端を切り落としラミネート袋に入れて真空包装して真空包装かまぼこを調製した．試作したかまぼこは5℃に保存して試験に供した．これらの一連の操作はFig.1-1に示した通りである．

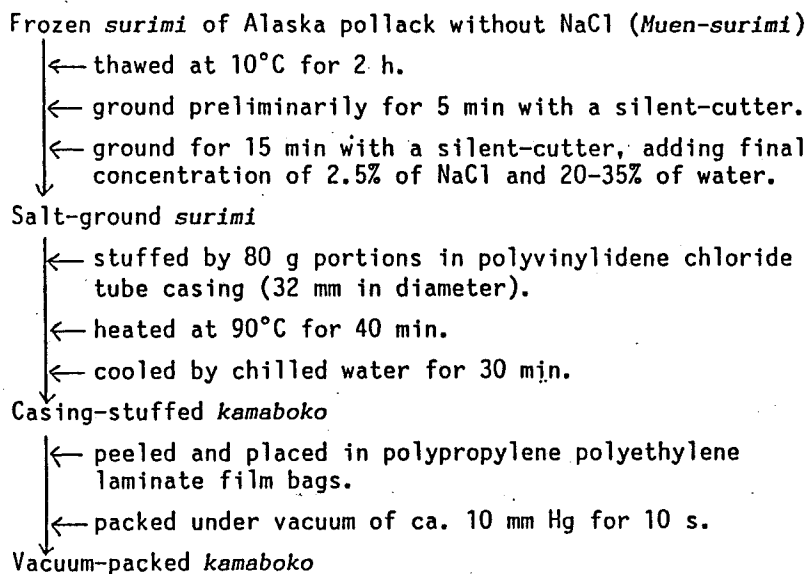


Fig. 1-1. Procedure for the preparation of casing-stuffed kamaboko and vacuum-packed kamaboko.

遊離水分の測定 ケーシング詰かまぼこ及び真空包装かまぼこを5℃に保存して、1, 10, 20, 30, 40日目に開封してかまぼこを取り出し、かまぼこの表面に遊離した水分を、ペーパータオルで2回拭き取った。重量の減少を測定して遊離水分とした。

圧出水分の測定 かまぼこに荷重をかけた時に搾り出される圧出水分の測定には志水ら<sup>4,5)</sup>の方法や汎用されている岡田の方法<sup>6)</sup>があるが、これらを参考にして次の方法によることにした。すなわち、かまぼこを3mm (約2.5g)の厚さの輪切りにし、ろ紙 (東洋ろ紙No.2) の上下各3枚の間に挟み、1kg重、5分間の加圧を行ない、重量の減少の割合を以って圧出水分とした。

弾力の測定 かまぼこの弾力測定には多くの方法があるが、<sup>1,2,6,26-42)</sup>短時間に多数の試料を処理する必要があるため、テクスチュロメータ<sup>43-45)</sup>による測定方法を選んだ。測定はテクスチュロメータ (全研製) により、V型プランジャを用いて、かまぼこ試料の厚さ15mm、クリアランス1.5mmの条件で、一定入力電圧におけるかまぼこ破断時のピークの高さを測定し、次式によりハードネス (T.U. : 1 T.U.は破断応力1kgに相当) の値を求めた。

$$\text{ハードネス (T.U.)} = \frac{\text{ピークの高さ}}{\text{入力電圧 (V)}}$$

その他の測定 かまぼこの全水分は細切した試料を135℃で2時間乾燥して測定し、pHは試料に等量の水を加えてホモジネートとして、ガラス電極pHメータにて測定した。

### 1.1.2. 実験結果及び考察

遊離水の発生について 加水率が異なる4種のケーシング詰かまぼこ及び真空包装かまぼこを保存したときの遊離水の発生量をTable 1-1に示す。

1日後の遊離水はケーシング詰かまぼこ、真空包装かまぼこ共に水分含量が高いほど多く、 $A < B < C < D$ の順になった。概して、ケーシング詰かまぼこは全体的に真空包装かまぼこより遊離水は少なく、真空包装かまぼこで

Table 1-1. Changes in amounts of released water from casing-stuffed *kamaboko* and vacuum-packed *kamaboko*

Sample *		Casing-stuffed					Vacuum-packed				
		Periods of storage at 5°C (days)									
		1	10	20	30	40	1	10	20	30	40
Released water(%)	A	0.5	0.6	0.6	0.8	0.8	1.4	2.5	3.0	3.4	3.8
	B	0.7	0.9	1.0	1.1	1.2	1.4	2.4	3.1	3.9	4.5
	C	1.2	1.2	1.4	1.4	1.5	1.4	3.3	3.4	4.2	5.2
	D	1.7	1.3	1.5	1.7	1.7	2.0	3.5	4.0	4.3	6.3

\* Water contents of the sample : A ; 79.1%, B ; 80.5%, C ; 81.6%, D ; 82.8%.

は保存日数と共に遊離水が増加していくのに対して、ケーシング詰かまぼこでは保存中の大きな変化はなかった。このようにケーシング詰かまぼこで遊離水の増加が少なかったのは、フィルムを取り去った時の所見から、加熱の際に塩すり身がケーシングと固着（アドヒージョン）<sup>46)</sup>して密着度が高まったためと思われる。一方、真空包装かまぼこは一旦作ったケーシング詰かまぼこのフィルムを剥いでから再包装されたため、フィルムとの密着性が低く、さらに陰圧下にあるためかまぼこ内部から表面へ水分が移動しフィルムとの間に遊離したものと考えられる。ケーシング詰かまぼこも真空包装かまぼこも加水率の多いものほど遊離水の量が多いことから、塩すり身に加えた水の少なくとも一部は遊離水の発生源になっていると思われた。また真空包装かまぼこでは40日目でも遊離水が直線的に増加していることから、来源となる水の量はかなり多いのではないかと推測された。

圧出水について 加水率の異なるA, B, C, Dのケーシング詰かまぼこと真空包装かまぼこを40日間保存した時の圧出水分量の変化はTable 1-2に示した通りである。

圧出水はケーシング詰かまぼこでも真空包装かまぼこでも加水率に応じて多かったことより、遊離水の場合と同様に塩すり身に加えた水の一部は搾り出しやすい形でかまぼこの中に存在すると考えられた。圧出水は真空包装か

Table 1-2. Changes in amounts of expressible water from casing-stuffed *kamaboko* and vacuum-packed *kamaboko*

		Casing-stuffed					Vacuum-packed				
Sample *		Periods of storage at 5°C (days)									
		1	10	20	30	40	1	10	20	30	40
Expressible water (%)	A	8.8	8.4	8.6	8.4	8.9	8.2	7.9	7.9	8.4	8.1
	B	9.1	9.4	9.2	9.6	10.0	9.2	9.0	9.1	8.6	8.7
	C	10.5	10.7	10.5	10.3	11.1	10.2	9.9	9.9	10.3	10.0
	D	11.8	12.0	12.2	12.1	12.3	11.5	11.8	12.1	11.6	11.5

\* Refer to water contents of the sample in Table 1-1.

まぼこの方がケーシング詰かまぼこより全体にやや少ない傾向にはあったが、真空包装かまぼこでは遊離水が多かったことを補正すれば両者の間に有意の差はない。また、今回の検討で得られた圧出水分の値からはかまぼこの遊離水がどのような種類の水に由来するのかについての手がかりは得られなかった。かまぼこからの水分の圧出挙動を詳細に調べて圧出水分の持つ意味を明確にすることがかまぼこの保水性を検討する上で重要であると考えられた。

弾力について かまぼこのハードネスはTable 1-3に示すようにA, B, C, Dと加水率が高くなるに伴って低下したが、これは加水率の高いもの程かまぼこの網状構造<sup>47)</sup>を作るタンパク質濃度が相対的に低いことから当然といえる。<sup>48)</sup> ケーシング詰かまぼこと真空包装かまぼこの間にハードネスについては大差がなかったが、共に保存中にハードネスが高くなる傾向が見られた。これらのかまぼこはデンプンを全く含んでいないので、この現象はデンプンの老化による硬化ではない。かまぼこの弾力は加熱直後より冷却した方が高くなるとの丹羽ら<sup>49)</sup>の報告があるが、この実験結果も同様の理由によるものかも知れない。

Table 1-3. Changes of hardness of casing-stuffed *kamaboko* and vacuum-packed *kamaboko*

Sample *	Casing-stuffed					Vacuum-packed					
	Periods of storage at 5°C (days)										
	1	10	20	30	40	1	10	20	30	40	
Hardness (T.U.)	A	2.07	2.07	2.13	2.15	2.26	2.07	2.13	2.21	2.31	2.32
	B	1.26	1.24	1.40	1.49	1.62	1.32	1.54	1.55	1.52	1.60
	C	0.93	1.02	1.07	1.10	1.13	0.98	1.00	1.03	1.02	1.05
	D	0.53	0.64	0.66	0.74	0.86	0.53	0.64	0.71	0.85	0.85

\* Refer to water contents of the sample in Table 1-1.

### 1.1.3. 要 約

魚肉の塩すり身を包装して加熱するタイプの製品としてケーシング詰かまぼこを、一旦出来上がったかまぼこを再包装するタイプのものとして真空包装かまぼこをモデルに選んで、保存中の遊離水と弾力の変化を比較検討した。

1. ケーシング詰かまぼこでも真空包装かまぼこでも、包装フィルムとかまぼこの間に発生した遊離水分は加水率とともに増加した。そして、前者で遊離水が保存中にほとんど増加しないのに対して、後者では保存日数と共に増加した。

2. ケーシング詰かまぼこで遊離水の発生が少ないのはすり身とフィルムの固着が原因であると考えた。

3. 圧出水分はケーシング詰かまぼこと真空包装かまぼこの間に差は認められず、保存中にも大きな変化はなかった。

4. 塩すり身や塩すり身に加えられた水の一部は加熱後にかまぼこの中で遊離しやすい水として存在するものと推定された。しかし、それがどのような状態で存在しどの程度の量かは不明であり、以後の検討における課題であると考えた。

5. かまぼこのハードネスは保存中に高くなる傾向が見られたが、ケーシング詰かまぼこと真空包装かまぼこの間に特段の差は見られなかった。

## 第2節 真空包装かまぼこの遊離水と弾力に及ぼす製造条件の影響

ケーシング詰かまぼこと真空包装かまぼこの遊離水と弾力の比較を行ない、真空包装かまぼこでは保存中に経時的に水が遊離することが確認された。この水の遊離には魚肉からかまぼこを製造し、さらにそれを真空包装するまでの製造条件も関係している可能性がある。ここでは塩すり身を加熱してかまぼこにする前の予備加熱としての坐りと、かまぼこを真空包装してからの再加熱について検討することにした。塩すり身を坐らせることによってかまぼこの足は著しく増強されるので、<sup>2,6,50)</sup> 坐りの技術はかまぼこの製造現場にも広く取り入れられている。坐らせることによってかまぼこの保水生が高まると言われていること、<sup>9-14)</sup> 及びかまぼこを真空包装した後で汚染微生物の殺菌のために再加熱が製造現場的によく行なわれていることがこの二つの問題を取り上げた理由である。

### 1.2.1. 実験方法

かまぼこの調製 前節の1.1.1.の実験における同じスケトウダラ無塩冷凍すり身を用い、製品仕上がりに対して、食塩2.5%および水を20, 25, 30, 35%になるように添加して加水率の異なる4種の塩すり身とした。これらの塩すり身をポリ塩化ビニリデンケーシング（直径32mm）に詰めて、一部は直ちに90℃で40分間加熱して、加水率の少ない順にA, B, C, Dのケーシング詰かまぼことした。残りの一部は5℃で20時間坐らせた後、90℃で40分間加熱して、加水率の少ない順にAs, Bs, Cs, Dsのケーシング詰坐りかまぼことした。これらのかまぼこのケーシングを取り去り、ポリ塩化ビニリデン・ポリプロピレン ラミネート袋（25cm×16cm）に入れて、約10mmHgの減圧下で包装して真空包装かまぼこA, B, C, D及び真空包装坐りかまぼこAs, Bs, Cs, Dsとした。これらの真空包装かまぼこは90℃の温浴に5分または25分間浸漬することによって再加熱を行なった。この一連の操作はFig. 1-2に示した。

Frozen *surimi* of Alaska pollack without NaCl (*Muen-surimi*)

- ← thawed at 10°C for 2 h.
- ← ground preliminarily for 5 min with a silent-cutter.
- ← ground for 15 min with a silent-cutter, adding final concentration of 2.5% of NaCl and 20-35% of water.

Salt-ground *surimi*

- ← stuffed by 80 g portions in polyvinylidene chloride tube casing (32 mm in diameter).
- ← incubated at 5°C for 20 h, in case setting applied.
- ← heated at 90°C for 40 min.
- ← cooled in chilled water for 30 min.

Casing-stuffed *kamaboko*

- ← peeled and placed in polypropylene polyethylene laminate film bags.
- ← packed under vacuum of ca. 10 mm Hg for 10 s.
- ← heated at 90°C for 0-25 min.
- ← cooled by chilled water for 30 min.

Vacuum-packed *kamaboko*

Fig. 1-2. Procedure for the preparation of casing-stuffed *kamaboko* and vacuum-packed *kamaboko*.

かまぼこの物性測定 調製した試料について、前節の1.1.1.の方法により、遊離水分、圧出水分、弾力の測定を行なった。

#### 1.2.2. 実験結果及び考察

塩すり身の坐りの影響 塩すり身を坐らせずに作ったかまぼこを包装した真空包装かまぼこA-Dと、塩すり身を5°Cで20時間坐らせて作ったかまぼこを包装した真空包装坐りかまぼこAs-Dsを、5°Cで40日間保存した時の遊離水の発生をTable 1-4に示す。



Table 1-4. Changes in amounts of released water from vacuum-packed *kamaboko* with or without setting

Sample *		Periods of storage at 5°C (days)				
		1	10	20	30	40
Released water (%)	A	1.4	2.5	3.0	3.4	3.8
	B	1.4	2.4	3.1	3.9	4.5
	C	1.4	3.3	3.4	4.2	5.2
	D	2.0	3.5	4.0	4.3	6.3
	As	1.6	2.8	3.0	4.2	4.5
	Bs	2.6	3.3	4.9	5.5	5.9
	Cs	2.8	5.1	6.1	7.0	8.4
	Ds	3.3	5.7	6.5	8.0	8.9

*Kamaboko* samples were prepared by the procedure in Fig. 1-2 without setting incubation (A - D) or with setting incubation (As - Ds) at 5°C for 20 h.

\* Water contents: A & As; 79.1%, B & Bs; 80.5%, C & Cs; 81.6%, D & Ds; 82.8%.

この結果から明らかなように、坐らせたAs, Bs, Cs, Dsは坐らせないA, B, C, Dより遊離水が多く、保存中もかなり増加した。塩すり身が坐ると水は緻密な網状構造に封じ込まれて保水性は高まる<sup>9-14)</sup>と考えられているが、本結果からは坐らせたかまぼこは水を遊離しやすく、保水性が高いとは言えない。真空包装かまぼこに限らず、塩すり身を坐らせてから加熱して製造する市販のリテーナ成形かまぼこも水を遊離しやすいのは、これらの製品の加水率が高いこと以外に、坐らせることに起因している可能性がある。しかし、今回の実験においては坐りの温度と時間などの条件について詳細に検討していないので、これらの点については以後に検討を加えることにした。

真空包装かまぼこと真空包装坐りかまぼこを5°Cで保存したときの圧出水分の変化をTable 1-5に、ハードネスの変化をTable 1-6に示した。加水率が高い場合に坐らせたかまぼこの方が圧出水分がやや少ない傾向はあるが、全体的にはあまり差は見られなかった。ハードネスについては坐らせたかまぼこは坐らせないものより著しく高かった。

Table 1-5. Changes in amounts of expressible water from vacuum-packed *kamaboko* with or without setting

Sample *		Periods of storage at 5°C (days)				
		1	10	20	30	40
Expressible water (%)	A	8.2	7.9	7.9	8.4	8.1
	B	9.2	9.0	9.1	8.6	8.7
	C	10.2	9.9	9.9	10.3	10.0
	D	11.5	11.8	12.1	11.6	11.5
	As	8.2	8.4	8.3	8.0	8.5
	Bs	8.8	9.3	9.4	9.3	8.9
	Cs	10.0	9.9	9.7	9.5	9.5
	Ds	11.0	10.6	10.8	10.5	10.6

\* Refer to water contents of the sample in Table 1-4.

Table 1-6. Changes of hardness of vacuum-packed *kamaboko* with or without setting

Sample *	Periods of storage at 5°C (days)					
	1	10	20	30	40	
Hardness (T.U.)	A	2.07	2.13	2.21	2.31	2.32
	B	1.32	1.54	1.55	1.52	1.60
	C	0.98	1.00	1.03	1.02	1.05
	D	0.53	0.64	0.71	0.85	0.85
	As	2.54	2.88	2.75	2.84	2.70
	Bs	2.02	2.16	2.20	2.40	2.18
	Cs	1.65	1.67	1.64	1.65	1.70
	Ds	1.20	1.24	1.24	1.28	1.20

\* Refer to the sample in Table 1-4.

真空包装後の再加熱 一般に、真空包装かまぼこを製造する場合、真空包装後殺菌のために再度加熱することが多い。この再加熱がかまぼこの遊離水発生などの物性に与える影響を調べるため、真空包装かまぼこと真空包装坐りかまぼこを90℃で5分間、25分間再加熱して、5℃で40日間保存した。

Table 1-7はその間の遊離水の発生量の変化を示したものである。

真空包装かまぼこA, B, C, D, 真空包装坐りかまぼこAs, Bs, Cs, Ds共に再加熱することによって明らかに遊離水は抑制された。5分間の短時間の加熱で効果が現われ、25分間加熱しても変わらなかった。横山<sup>46)</sup>は魚肉ソーセージ製造時の魚肉と包装フィルムとの固着（アドヒージョン）について報告している。真空包装かまぼこは加熱されたかまぼこを包装後再加熱す

Table 1-7. Influence of re-heating after vacuum-packing on the water release from vacuum-packed *kamaboko*

Sample *	Periods of heating (min)	Periods of storage at 5°C (days)				
		1	10	20	30	40
A	0	1.4(%)	2.5(%)	3.0(%)	3.4(%)	3.8(%)
	5	0.9	1.1	1.2	1.7	1.9
	25	1.1	1.0	1.3	1.4	1.8
As	0	1.6	2.8	3.0	4.2	4.5
	5	1.2	2.0	2.4	2.6	2.9
	25	1.5	2.0	2.1	2.6	3.0
B	0	1.4	2.4	3.1	3.9	4.5
	5	1.0	0.9	1.4	1.7	1.5
	25	1.0	1.0	1.5	1.4	1.5
Bs	0	2.6	3.3	4.9	5.5	5.9
	5	2.7	2.8	2.8	3.1	3.9
	25	1.9	3.1	3.2	4.0	4.7
C	0	1.4	3.3	3.4	4.2	5.2
	5	1.2	1.3	1.6	2.1	2.4
	25	1.5	1.6	1.5	1.8	2.5
Cs	0	2.8	5.1	6.1	7.0	8.4
	5	2.3	4.1	4.5	4.7	4.9
	25	3.0	3.6	4.0	4.8	4.8
D	0	2.0	3.5	4.0	4.3	6.3
	5	2.1	2.1	3.0	3.5	4.1
	25	1.9	2.1	2.1	3.4	3.6
Ds	0	3.3	5.7	6.5	8.0	8.9
	5	3.4	4.1	4.7	4.8	5.6
	25	3.5	4.1	4.4	5.0	6.2

\* Refer to the sample in Table 1-4.

るものであり、未加熱の魚肉すり身をケーシングに詰めてから加熱する魚肉ソーセージやケーシング詰かまぼことは異なるが、再加熱により遊離水の発生が抑制される原因としては、開封した時の所見から、加熱によって包装フィルムが収縮して内容物であるかまぼこの密着性が高まったことが関係していると思われた。

圧出水分についてはTable 1-8、ハードネスについてはTable 1-9に示した通りである。

圧出水分はA-D、As-Ds共に加水率に応じて多く、それぞれの圧出水分は再加熱することによっても特に増加あるいは減少することはなく、保存中もあまり変化せずほぼ同じレベルにあった。

Table 1-8. Influence of re-heating after vacuum-packing on the expressible water from vacuum-packed *kamaboko*

Sample *	Periods of heating (min)	Periods of storage at 5°C (days)				
		1	10	20	30	40
A	0	8.2(%)	7.9(%)	7.9(%)	8.4(%)	8.1(%)
	5	8.8	8.6	8.5	8.7	8.3
	25	8.8	8.5	8.9	8.7	8.4
As	0	8.2	8.4	8.3	8.0	8.5
	5	8.7	8.3	8.4	8.6	8.4
	25	8.8	8.8	8.6	8.8	8.4
B	0	9.2	9.0	9.1	8.6	8.7
	5	9.1	9.3	9.4	9.1	9.3
	25	8.9	9.2	9.2	9.0	9.1
Bs	0	8.8	9.1	9.4	9.3	8.9
	5	8.4	9.5	9.1	9.5	9.5
	25	9.0	9.1	9.1	9.2	9.1
C	0	10.2	9.9	9.9	10.3	10.0
	5	10.7	10.5	10.7	10.3	10.1
	25	10.2	10.4	10.2	10.7	9.7
Cs	0	10.0	9.9	9.7	9.5	9.5
	5	10.6	10.4	10.0	10.1	10.2
	25	10.2	9.3	10.3	9.6	9.2
D	0	11.5	11.8	12.1	11.6	11.5
	5	12.1	12.5	11.7	12.4	11.6
	25	12.6	12.4	12.3	11.8	11.7
Ds	0	11.0	10.8	10.8	10.5	10.6
	5	11.9	11.8	11.3	11.6	11.3
	25	12.3	11.5	11.8	11.2	12.0

\* Refer to the sample in Table 1-4.

Table 1-9. Influence of re-heating after vacuum-packing on the hardness of vacuum-packed *kamaboko*

Sample *	Periods of heating	Periods of storage at 5°C (days)				
		1	10	20	30	40
	(min)	(T.U.)	(T.U.)	(T.U.)	(T.U.)	(T.U.)
A	0	2.07	2.13	2.21	2.31	2.32
	5	2.01	2.06	2.11	2.16	2.20
	25	1.91	2.06	2.05	1.95	1.98
As	0	2.54	2.88	2.75	2.84	2.70
	5	2.53	2.67	2.72	2.61	2.75
	25	2.68	2.60	2.68	2.51	2.60
B	0	1.32	1.54	1.55	1.52	1.60
	5	1.21	1.40	1.47	1.42	1.34
	25	1.20	1.38	1.42	1.40	1.39
Bs	0	2.02	2.16	2.20	2.40	2.18
	5	2.25	2.26	2.41	2.30	2.21
	25	2.05	2.17	2.26	2.43	2.25
C	0	0.98	1.00	1.03	1.02	1.05
	5	0.87	1.01	1.08	1.16	1.09
	25	0.74	0.94	1.06	1.06	1.06
Cs	0	1.65	1.67	1.64	1.65	1.70
	5	1.65	1.70	1.63	1.81	1.78
	25	1.66	1.73	1.82	1.70	1.63
D	0	0.53	0.64	0.71	0.85	0.85
	5	0.59	0.71	0.73	0.76	0.78
	25	0.54	0.60	0.73	0.78	0.75
Ds	0	1.20	1.24	1.24	1.28	1.20
	5	1.09	1.18	1.17	1.17	1.15

\* Refer to the sample in Table 1-4.

ハードネスについては坐らせなかったA-Dの真空包装かまぼこでは再加熱により低下する傾向が見られたが、坐らせたAs-Dsの真空包装坐りかまぼこでは再加熱によっても低下はほとんど起きなかった。真空包装後の再加熱は遊離水の抑制には有効であるが、坐らせないかまぼこでは足を低下させる場合があるので、なるべく短時間の加熱に留めるべきである。

### 1.2.3. 要 約

かまぼこ製造時の塩すり身の坐りと、かまぼこを真空包装した後の再加熱が真空包装かまぼこ及び真空包装坐りかまぼこの保存中の物性変化に及ぼす影響を調べた。

1. 塩すり身を坐らせることによってかまぼこの弾力は著しく増加したが、保存中の遊離水も増加した。
2. 圧出水分量は坐らせなかったかまぼこと坐らせたかまぼこの間で大差は見られず、ほぼ同程度であった。
3. 真空包装後に90℃、5分間の再加熱をすることによって保存中の水の遊離が抑制されたが、これは真空包装によってかまぼことフィルムとの密着性が向上したためと思われた。

## 第II章 かまぼこの保水性及び その測定法

かまぼこに存在する多量の水はタンパク質の網状構造に支えられているが、前章でも述べたように、包装して保存する間にかまぼことフィルムの間水が遊離する。この遊離水はかまぼこの中の束縛度の弱い自由水<sup>25)</sup>に由来すると思われる。しかし、魚肉の中の水の状態がかまぼこの製造工程でどのように変化するのか、あるいは、かまぼこの中にこの束縛度の弱い水がどの程度存在するのかについては研究が少なく<sup>25, 51)</sup>不明な点が多い。

畜肉については死後硬直や凍結と解凍の過程で多量のドリップが発生するという経済的な理由や、肉とその加工品のジューシネス、テクスチャー、フレーバーなど食味の関連から、肉とその加工品の保水性についてはよく研究されている。<sup>52)</sup>しかし、魚肉は畜肉とその性質が相違する点があり、<sup>53)</sup>かまぼこと畜肉製品とでは製法や物性が異なるので、かまぼこについても保水性に関する更に多くの検討が必要であると考えられる。

“保水性”という用語は肉及び肉製品を扱う場合に極めて普遍的に用いられ、肉及び肉製品が与えられた条件下で水を保持する能力を意味するが、必ずしも明確に定義されたものではない。Labuzaら<sup>54)</sup>は、「食品が水を吸収する力はwater-holding capacity (WHC) やwater-binding capacity (WBC) などと呼ばれる。これらの用語は水が食品やゲルに保持される強度を表す意味で用いられるが、実際にはある与えられた条件下における水分含量で表される。また、保水性を測定する方法は全く任意であり、それらの方法は束縛された水を物理的、化学的な特性で示すものではないので、異なる研究室で得られた結果を比較し得るような方法で測定されることが必要である。」と述べている。かまぼこの保水性に関する研究を進めるためには、水の存在状態を表現し得る簡便な測定方法が必要であるので、従来行なわれてきた保水性の測定法について調べた。

肉及びそのゲルの保水性の測定は本格的にはGrauら<sup>19)</sup>によって始められ、

多くの方法が開発されて来た。これらの方法の多くは肉組織に力を加えて結合しないかまたは緩く結合した水を定量的に取り除くもので、加える力によって加圧法、遠心分離法、毛細管吸引法などがある。

加圧法は試料をろ紙に挟んで一定圧で加圧して圧出する水分を測定する方法で、Grauら<sup>19-22)</sup>によって行なわれ、Wierbickiら<sup>23)</sup>その他の研究者<sup>55, 56)</sup>によって改良が加えられて現在も広く用いられている。魚肉やかまぼこについては、志水ら<sup>4, 5)</sup>や岡田<sup>6)</sup>の変法もある。本法の最大の長所は数分間の短時間で1回の測定が出来る点にある。短所としては試料の量が少ないので試料の均一性が要求されること、測定中に水分が揮発しやすいこと、力を加えることによって筋肉組織が変形すること、得られた保水性の値が試料の硬さや柔らかさに依存したものであることなどが挙げられる。<sup>57)</sup>

遠心分離法は、Wierbickiら<sup>58, 59)</sup>が行なった低速遠心分離法(200-1500×G, 15分)に対して、分離液と残渣を分けるために隔壁に分子フルイ、<sup>60)</sup>ろ紙、<sup>61)</sup>石膏、<sup>62)</sup>ガラスビーズ<sup>63)</sup>を入れるなどの改良を加えられている。Eideら<sup>63)</sup>はこの方法により細切した魚肉の保水性測定を試みている。また、肉を加熱してジュースを分離させた後の肉塊の収量を測定して保水性との関連を調べる方法にも応用されている。<sup>64)</sup>

高速遠心分離法は5000-40000×Gで行なうもので、Millerら、<sup>65)</sup>Boutonら<sup>66)</sup>によって行なわれ低速遠心分離法との比較もされている。<sup>67)</sup>これらの方法も比較的短時間で測定が出来るが、遠心分離条件によって測定値が異なることや、高速遠心分離法では遠心分離後に分離液の一部が試料に再吸収されやすいほか、強い遠心力を与えるため基本的には加圧法と同じ短所を有する。<sup>57)</sup>

毛細管吸引法は密閉系で一定の低圧(0.8kPa)で加圧して肉の水の一部を石膏板の毛細管作用により吸引するものである。<sup>68)</sup>この方法は30-120秒の極めて短時間で行なう利点はあるが、用いる石膏板の多孔性のバラツキや肉の硬さの影響が大きい。種々の平衡水分に調製したろ紙を重ね、肉の水を毛細管現象で吸収させてろ紙の平衡水分の変化をプロットする方法<sup>52)</sup>もあるが、



測定に長時間（6℃，72時間）を要する。

筋繊維を横断した肉片の断面を上にして，一定時間（0℃，15分）放置した後，断面の遊離水を2秒以内にろ紙で吸い取る方法もある。<sup>69)</sup> 本法は拭き取り法であり，第Ⅰ章の1.1.1.の遊離水の測定法も基本的には同様の原理によるものである。

肉組織に力を加えずに肉の中の水の状態を調べることにより保水性との関係を知る試みもなされている。核磁気共鳴（NMR）は試料を加熱したりせずに磁場エネルギーによって水分子を振動させる方法であり，筋肉とそのゲルの微細構造やタンパク質の構造変化についての情報を与える。<sup>70-72)</sup> 鈴木ら<sup>71,72)</sup>はこの方法により魚肉及びかまぼこの水の状態を調べている。しかし，その測定値は脂肪，糖，アミノ酸含量等の要因によって影響されることや，測定値と保水性の関係がまだ充分に確立されていないという指摘がある。<sup>57)</sup> 一定の温度で種々の湿度条件下における試料の平衡水分量を測定し，得られる水分吸着等温線を解析して食品の中の水の存在状態を調べることは一般的な方法として行なわれて来た。<sup>73-78)</sup> 柴崎ら<sup>79,80)</sup>は牛肉を含む多くの乾燥食品や中間水分食品の水分吸着特性を報告している。また，筋肉タンパク質とそのフラグメントの熱変性挙動<sup>81-85)</sup>や肉製品の水の熱挙動と保水性の関係<sup>14,17,51,86)</sup>を調べるためには示差熱分析（DTA），示差走査熱分析（DSC），熱重量分析（TG）などの熱分析もよく行なわれている。かまぼこに関しては，高木<sup>51)</sup>はDTA及びTGにより赤羽ら<sup>14)</sup>はDSCにより熱分析の結果と保水性の関係を検討している。丹羽ら<sup>17)</sup>はDSCにより高分子多糖類などを添加したかまぼこの水の熱挙動を調べている。そのほか，誘電率<sup>9)</sup>や赤外線吸収（IR）スペクトル<sup>18)</sup>によりかまぼこの水の状態を分析することも報告されている。

上記の方法の中で，かまぼこの保水性を測定する方法としてはかまぼこの切片を一定条件下で加圧して重量変化を測定する方法が最も広く用いられているので，この加圧法にさらに改良を加えて使用することにした。また，かまぼこの切片に直接力を加えない方法としては，同じく重量分析である水分

吸着等温法とTGによる分析を行ない、かまぼこの水の状態の推定と加圧法で得られた結果との比較検討を実施した。

なお、検討過程においてかまぼこの中の水の多くは加圧することにより比較的容易に遊離することが判明したので、かまぼこの切片を吸水性の紙に挟んで常圧または真空包装条件下に置いたときのかまぼこの水の吸出挙動についても検討を加えた。

## 第1節 水分吸着等温法によるかまぼこの水の状態

食品の水の状態を調べる方法として水分吸着等温線<sup>73-80)</sup>があるが、かまぼこの水の状態についての報告は見られない。しかし、かまぼこや高水分系食品の水分活性の測定<sup>87-90)</sup>はよく行なわれているので、かまぼこについても水分吸着等温線を作成し、解析式を用いて水の存在状態を検討した。

### 2.1.1. 実験方法

かまぼこの調製 スケトウダラ加塩冷凍すり身（日本水産，峰島丸，特級，pH6.80）を用い，製品仕上がりに対して15%，25%，35%及び終濃度で食塩2.5%添加してらい漬し3種類の塩すり身とした。これらの塩すり身をケーシングに詰めて，90℃で40分間の加熱を行ない，水分含量の異なるA，B，C3種類のケーシング詰かまぼこを調製した。この操作の詳細はFig.2-1に示した通りである。

水分吸着等温線の作成 A，B，C，のかまぼこを細かく切り，その0.3-0.4gをConwayの微量拡散装置ユニット<sup>88)</sup>の内室に取り，外室にはTable 2-1の塩類<sup>91)</sup>を入れて少量の水で湿らせ，蓋で密封して20℃の恒温室に放置した。40時間後に水分平衡に達した内室の試料の重量から平衡水分量を求めた。横軸に塩類飽和溶液の関係湿度，縦軸にかまぼこの乾物100gに対する平衡水分量（乾物に対する平衡水分重量%）を取ることで，水分の吸着等温線を作成した。

Frozen *surimi* of Alaska pollack with NaCl (*Kaen-surimi*)

- ← thawed at 10°C for 2 h.
- ← ground preliminarily for 5 min with a silent-cutter.
- ← ground for 15 min with a silent-cutter, with 15, 25, and 35% of crushed ice and 2.5% of NaCl at the final concentration.
- ← stuffed in polyvinylidene chloride tube casings 32 mm in diameter.
- ← heated at 90°C for 40 min.
- ← cooled with chilled water for 30 min and stored at 4°C overnight.

↓  
Casing-stuffed *kamaboko*

Fig. 2-1. Procedure for the preparation of *kamaboko*.

Table 2-1. Relative humidity given by the respective saturated solutions of 11 different salts at 20°C

Salts	Relative humidity (%)
$\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	95
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	93
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	92
KBr	84
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	76
$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	58
$\text{KNO}_3$	45
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	32.3
$\text{CH}_3\text{COOK}$	20
$\text{ZnCl}_2 \cdot 11/2 \text{H}_2\text{O}$	10

水分吸着等温線の解析 かまぼこの中の水を大きくどのような状態に区分けできるかを知るために、得られた水分吸着等温線を柴崎らの方法<sup>79, 80)</sup>により、Henderson式<sup>92)</sup>を用いてHenderson吸着等温線に変換した。柴崎らによって使いやすく改良されたHenderson式は次の通りである。

$$\log \log \frac{1}{1-r} = n \log M + Y$$

$$Y = \log K - \log 2.303$$

$$r : \text{水分活性} \left( r = \frac{\text{関係湿度}}{100} \right)$$

$n$  : Henderson吸着等温線の傾き (その物質に固有の定数)

$M$  : 乾物100g当りの平衡水分量 (g)

$Y$  : Henderson吸着等温線のY軸切片

$K$  : その物質に固有の吸着熱に関する定数

次に、かまぼこの中の単分子層吸着水の量を知るため、柴崎らの方法<sup>79, 80)</sup>によりB.E.T.式<sup>93)</sup>を用いて水分吸着等温線をB.E.T.吸着等温線に変換した。柴崎らによって改変されたB.E.T.式は次の通りである。

$$\frac{100R}{a(100-R)} = 1 + SR$$

$$= \frac{100}{a_1 C} + \frac{c-1}{a_1 C}$$

$$a_1 = \frac{100}{I + 100S}$$

$$C = \frac{100S}{I}$$

$a$  : 関係湿度R%における乾物100g当りの平衡水分量 (g)

$a_1$  : 乾物100g当りの単分子層吸着水に相当する水の量 (g)

$C$  : 吸着熱に関する定数

$R$  : 関係湿度 (%)

$I$  : Y軸切片 ( $100/a_1 C$ )

$S$  : B.E.T.吸着等温線の傾き

### 2.1.2. 実験結果及び考察

水分吸着等温線 塩類によって得られる種々の関係湿度とその温度における試料のかまぼこの平衡水分との関係から水分吸着等温線を作成した。A, B, Cのかまぼこは水分含量が異なるが、乾物に対する平衡水分を求めたため当然の結果として水分吸着等温線は大体同じ形となったので、かまぼこA(水分含量74.7%)の例をFig.2-2に示した。

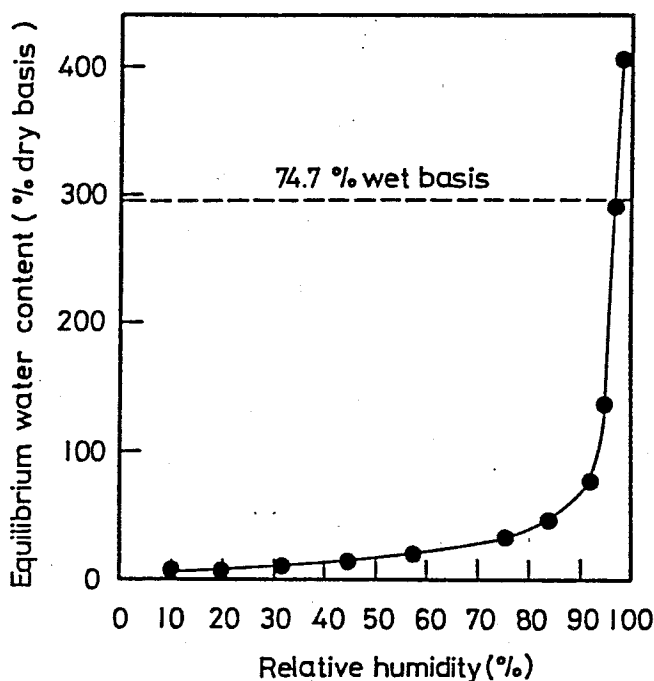


Fig. 2-2. Water sorption isotherm of *kamaboko* sample A (water content: 74.7%).

水分吸着等温線は関係湿度70%付近までは非常に緩やかに直線的に上昇しており、かまぼこの中には量的には少ないが低湿度条件でも脱水し難い束縛度の強い水が存在することが示唆された。曲線は関係湿度70-90%付近まではやや大きく上昇したが、90%以上では急な上昇を示し、かまぼこの中には多量の束縛度の弱い水が存在することが分かった。また、点線は試料のかまぼこAの水分レベルであり、水分吸着等温線はこの点線より上では吸水的に、下では脱水的になっている。すなわち、関係湿度約95%以下ではかまぼこは

その湿度に応じて乾燥し脱水し、95%以上では吸湿して増量することを示している。

水分吸着等温線の解析 水分吸着等温線そのものからも水の存在状態はある程度は推定が可能ではあるが、種々の解析式が提案されている。<sup>78)</sup> 柴崎ら<sup>79, 80)</sup>は多くの乾燥食品や中間水分食品の水分吸着特性をHenderson式<sup>92)</sup>を用いて解析している。Henderson式は水分吸着等温線の幅広い曲線域に適合する実験式とも言われている<sup>77)</sup>ので、かまぼこのように水分含量の多い食品中の水の存在状態を推定するのに有効と考えられる。柴崎らの方法に準じてHenderson式によりFig.2-2の水分吸着等温線を変換して書き換えたものが、Fig.2-3のHenderson吸着等温線である。

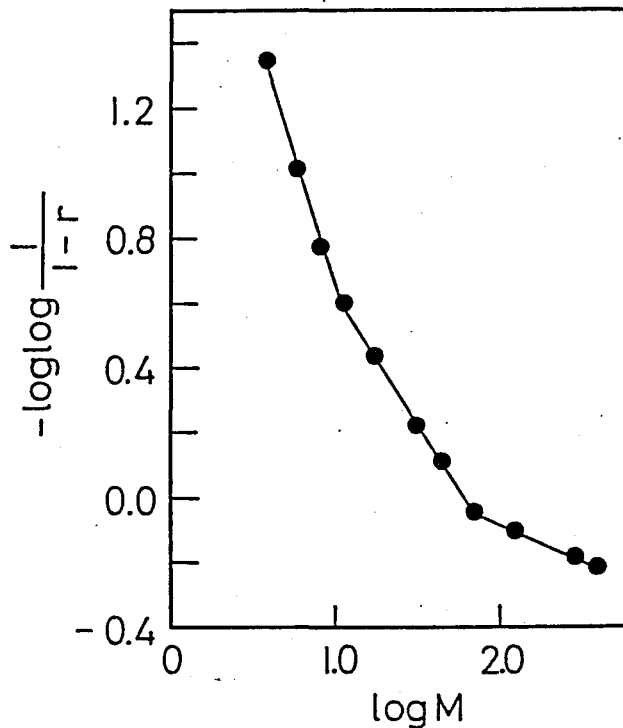


Fig. 2-3. Water sorption isotherm of *kamaboko* sample A (water content: 74.7%) modified by the Henderson's equation.

一つの解析式ですべての水の存在状態を説明することは難しいが、Henderson吸着等温線は3直線型となったことから、かまぼこの中には束縛度の異なる少なくとも3区分の水の存在が推定された。

かまぼこのようなタンパク質食品では、タンパク質の親水性残基に単分子層吸着水、2分子層吸着水などの結合水の存在が知られている。そこで、柴崎らと同様にして、Brunauer, Emmett, Tellerが誘導したB.E.T.式<sup>93)</sup>を用いて、水分吸着等温線をB.E.T.吸着等温線に変換した。その結果がFig.2-4である。

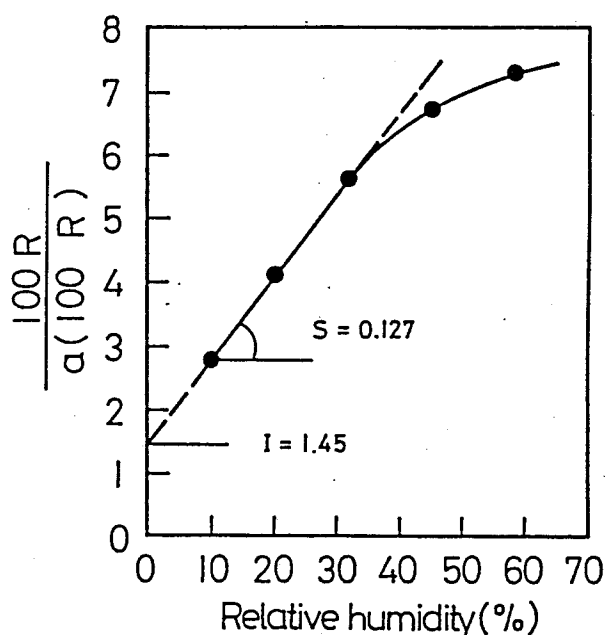


Fig. 2-4. Water sorption isotherm of *kamaboko* sample A (water content: 74.7%) modified by the B.E.T. equation.

Berg<sup>78)</sup>によるとB.E.T.式の適合域は関係湿度35%以下であるといわれているが、ほぼその通りに関係湿度30%付近まではB.E.T.吸着等温線は直線となった。この直線の傾き $S$ と縦軸切片 $I$ をB.E.T.式に代入することにより、単分子層吸着水 $a_1$ はかまぼこ乾物100g当り約7.1g、かまぼこ製品100g当り約1.8gと算出された。

以上に述べた水分吸着等温線の形、Henderson式及びB.E.T.式による解析結果から、かまぼこのタンパク質分子の表面には単分子層吸着水、その外側に

は2分子層吸着水へと量的には少ないが束縛度の極めて強い水が存在し、さらにその外側には多分子層吸着水から毛管凝縮水あるいは凝縮水へと多量の束縛度の弱い水が存在しているものと考えられた。

### 2.1.3. 要 約

かまぼこの中の水の存在状態を知る目的で、かまぼこの水分吸着等温線を作成し、Henderson式<sup>92)</sup>及びB.E.T.式<sup>93)</sup>により解析して、かまぼこの水の存在状態を推定した。

1. かまぼこの水の存在状態は一様ではなく、タンパク質に対する束縛度の極めて強い水、やや強い水、弱い水に大きく3区分された。
2. かまぼこの単分子層吸着水は乾物100g当り約7.1g、かまぼこの製品100g当り約1.8gと算出された。
3. かまぼこのタンパク質分子表面には単分子層、2分子層吸着水などの束縛度の強い水、その外側に多分子層吸着水から毛管凝縮水へと束縛度の弱い水が連続的に存在している。

## 第2節 熱重量分析法によるかまぼこの水の状態

水分吸着等温法によりかまぼこの水の状態は大きく3つに区分け出来ることが分かったので、TGによりかまぼこの水を量的に区分けすることを考えた。TGは一定のプログラムで温度を変化させたときの試料の重量変化すなわち水の蒸発量を熱天秤を用いて連続的に測定する方法である。高木<sup>51)</sup>はTGを用いてかまぼこの水を束縛度の差によって区分けしているが、その実験方法の詳細が報告されていない。そこで測定操作に対しても検討を加えながら、TGによるかまぼこの水の存在状態の分析を行なった。

### 2.2.1. 実験方法

かまぼこの調製 前節の2.1.1と同じ方法により、スケトウダラ冷凍す



り身より加水率の異なるA, B, C3種のかまぼこを調製し, 分析に供した。  
熱重量分析 (TG) かまぼこの角型切片約10mgを白金パンに正確に秤り取り, 熱分析装置 (島津熱分析装置DT-30・TGAシステム) により, 一定昇温速度で30°Cから180°Cまで昇温させる間の, 昇温時間及び温度とかまぼこの重量減少の関係につき測定を実施した。得られたTG曲線のパターンと試料の重量減少の関係, 微分曲線上の変曲点から水分蒸発速度における状態変化と試料の水分の関係を調べた。

## 2.2.2. 実験結果及び考察

TGは熱天秤を用いて昇温中の試料の重量変化を連続的にモニタリングする方法である。Fig.2-5はかまぼこA (水分含量74.7%) の9.6mgを試料に用

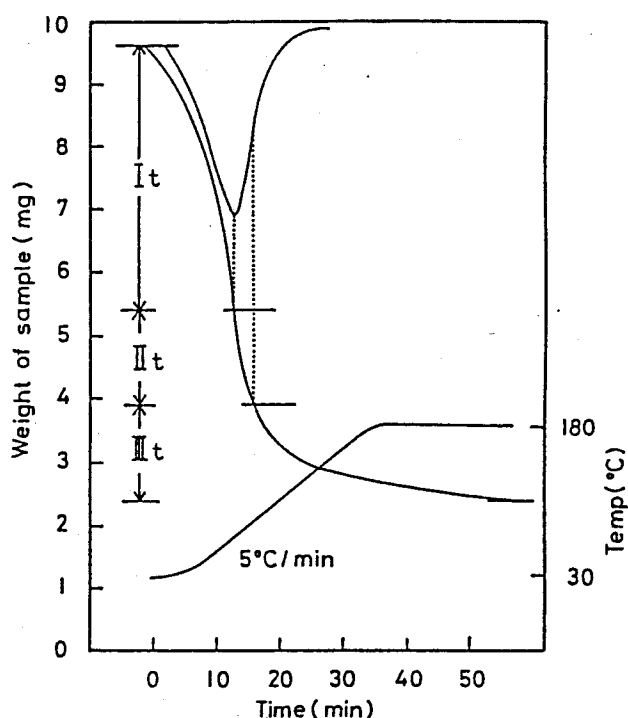


Fig. 2-5. Thermogravimetry curve of kamaboko and its derivative curve.

Sample: 9.6 mg of kamaboko sample A (water content: 74.7%)

Temperature: 30 - 180°C, 5°C/min

いて、毎分5°Cの昇温速度で30°Cから180°Cまで昇温したときのTG曲線である。

上方のV型の曲線は温度上昇に伴う試料の重量減少の速度変化を示す微分曲線である。微分曲線の頂点までは水の減少は温度の上昇と共に大きくなるが、その後は次第に緩慢になり、途中で下に凸から上に凸に変わる変曲点を経て一層緩慢になった。この微分曲線の変曲点で水の蒸発速度は変化し、このことはかまぼこの水の蒸発はかまぼこの組織への水の束縛度の強さによって変化することを意味しており、かまぼこの水は3つの状態すなわちⅠt, Ⅱt, Ⅲtに区別できるものと考えられた。高木<sup>51)</sup>はTG曲線が3箇所に変曲点を持ち、4区分の異なる水の状態が見出されたとしている。今回の分析ではそのような結果は得られなかった。

TGにより水分含量の異なるA, B, Cのかまぼこの中の水を区別した結果をTable 2-2に示した。

Table 2-2. Amount of water existing in the three different states in kamaboko classified by TG

Kamaboko (Moisture (%)) (Solid (%))	Amount of water (g)		
	Wet basis <sup>*1</sup> / Dry basis <sup>*2</sup>		
	Ⅰt	Ⅱt	Ⅲt
A ( 74.7/25.3 )	43.5/171.9	15.7/62.1	15.5/61.3
B ( 77.7/22.3 )	46.3/207.6	15.9/71.3	15.5/69.5
C ( 80.3/19.7 )	49.5/251.3	15.6/79.2	15.2/77.2

\*1 Amount of water per 100 g of kamaboko.

\*2 Amount of water relating to 100 g of solid in kamaboko.

どのかまぼこについてもⅠtが多く、Ⅱt, Ⅲtが少なかった。A, B, Cは水分含量が異なるので、かまぼこの乾物100gに対するⅠt, Ⅱt, Ⅲtの量としても比較して見た。A, B, Cのかまぼこで加水率が高く水分含量の多いもの程Ⅰtの量が多いので、かまぼこの調製時に2次的にすり身に加えた水の多

くは束縛度の弱い I t として存在するものと思われる。II t は I t より束縛度の強い水であり、III t は単分子層吸着水などを含めた束縛度の強い水より構成されていると見なされる。

このTGによる水の分析は毎分5°Cの昇温速度で実施したものであるが、土屋<sup>94)</sup>はTGの昇温速度が速いと水の蒸発が温度の上昇より遅れてモニタリングが正確に出来ないことを指摘している。そこで、毎分5°C、2°C、1°Cの昇温速度でTGを行ない、水を I t、II t、III t に分けした。その結果を横軸に昇温速度、縦軸に I t、II t、III t の水の量を取り、Fig.2-6に示した。

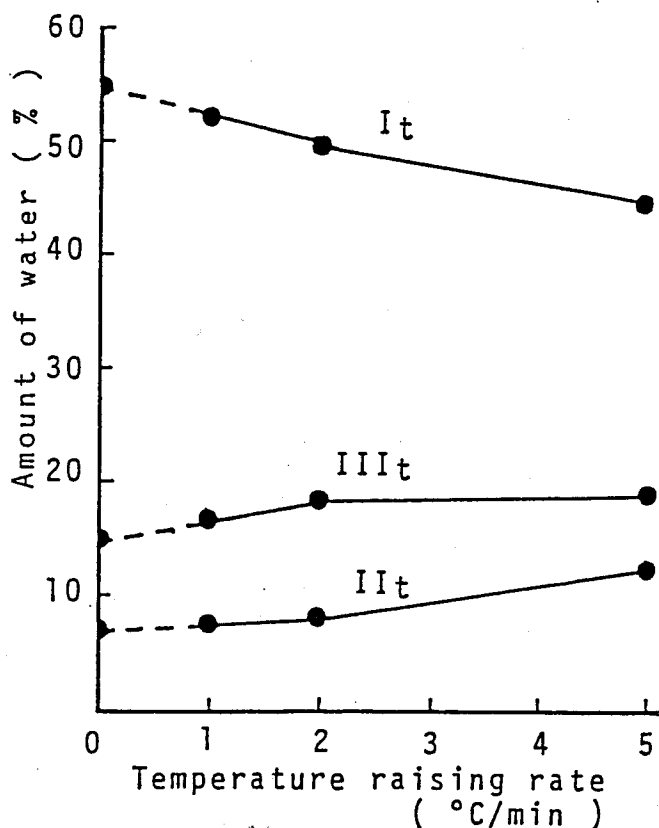


Fig. 2-6. The amount of three types of water in *kamaboko* (water content: 76.3%) estimated by TG at different temperature raising rates.

I tは昇温速度が遅くなると測定値が大きくなった。このことは、昇温速度が速いと大量に存在する水の I tの蒸発が温度上昇に伴わないことを示している。したがって、かまぼこのような多水分系の食品のTGは昇温速度を出来る限り遅くして行うことが望ましいことが分かった。

毎分 2℃, 1℃の昇温による I t, II t, III tのTGによる分析値から点線で縦軸に (0℃昇温) 外挿した点として得たかまぼこA, B, Cの分析値は Table 2-3の通りである。

Table 2-3. Amount of three types of water in kamaboko estimated by TG

Sample	Water content	Amount of water		
		I t	II t	III t
A	76.3(%)	54.7(%)	6.9(%)	14.7(%)
B	78.4	58.0	7.6	12.8
C	81.1	63.0	6.6	11.5

### 2.2.3. 要 約

かまぼこ中の水の状態をTGにより区分けした。

1. TG曲線とその微分曲線からかまぼこの水は束縛度の異なる I t, II t, III tの水に3区分された。
2. 束縛度の最も弱い I tはかまぼこに多量に存在し、束縛度のやや強い II tや束縛度の強い III tは量的に少なかった。
3. かまぼこ製造時に塩すり身に加えた水の多くは I tとして存在した。
4. TGによりかまぼこのような多水分系食品の水の状態を量的に区分けしようとする場合には、昇温速度をなるべく小さくする必要を認めた。

## 第3節 加圧法によるかまぼこの水の状態

加圧法は牛肉とそのホモジネートの保水性を測るためGrauらによって始められ、多くの改良がなされて来た。(19-23, 55, 56) これらの方法の原理は試料

をろ紙に挟んで一定圧力で一定時間加圧した時に、ろ紙上に広がった水の面積から重量を測定するものであり、魚肉やかまぼこについての志水ら<sup>4,5)</sup>や岡田<sup>6)</sup>の方法も同様の原理に基くものである。

かまぼこについては、直径2cm、厚さ3mmのディスク型切片を小型油圧式圧縮機でゲージ圧10kg/cm<sup>2</sup>で20秒間加圧し、加圧後の試料の重量を直接測定する岡田の方法<sup>6)</sup>が簡易法として汎用されている。しかし、その加圧条件ではかまぼこの中のどのような状態の水をどの量まで測定しているのか不明である。

そこで、これらの加圧法を改良してかまぼこの中の水を束縛度の違いに応じて区分けして測定し保水性との関係を検討することを試みた。

### 2.3.1. 実験方法

かまぼこの調製 前節2.2.1の方法により水分含量の異なる3種のかまぼこA, B, Cを調製した。

圧出水分の測定 1×1×0.3cmの立方形のかまぼこの切片を上下各5枚のろ紙（東洋ろ紙No.2）に挟み、実験用小型油圧圧縮機（三光医理化，東京）により、試料単位面積に対して1-50kg/cm<sup>2</sup>の種々の圧力で一定時間加圧した。試料がろ紙に付着しやすい場合には試料とろ紙の間に1枚のガーゼ片を入れた。圧出水分量は圧出液から液中の固型分を差し引いて、もとの試料の重量に対するものとして算出した。

全水分の測定 約3gの細切したかまぼこを正確に秤り取り、135℃で一定時間になるまで乾燥し、乾燥減量をもとの試料重量で除して全水分を算出した。

圧出液の固型分の測定 薄切りしたかまぼこを真空包装下で一夜放置して、分離液を集めて、その約3gを正確に秤り取り135℃で一定重量まで乾燥した。乾燥固型分のもとの分離液に対する割合を算出した。

かまぼこの水のTGによる区分け 前節の2.2.1の方法によった。但し、昇温速度は毎分5℃、2℃、1℃で行い0℃に外挿した。

### 2.3.2. 実験結果及び方法

圧出水分曲線とその解析 加圧によるかまぼこからの水分の圧出挙動を調べるために、かまぼこA（水分含量76.3%）のかまぼこを1-50kg/cm<sup>2</sup>の種々の圧力で、1-100分間の種々の時間加圧した。得られた圧出水分の測定値を圧出時間に対してプロットしたものがFig.2-7である。

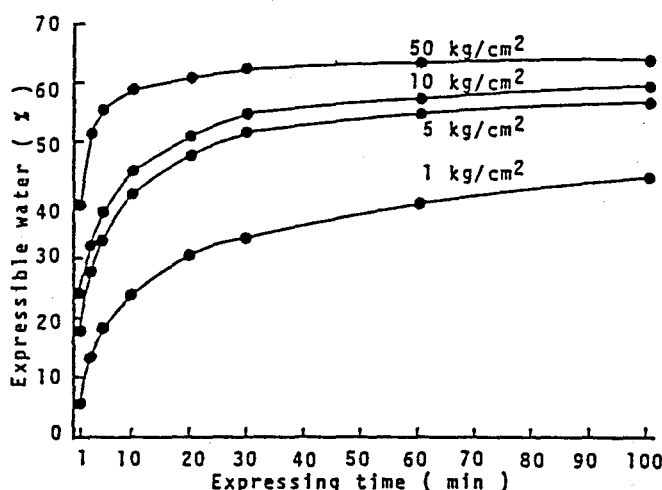


Fig. 2-7. Relations among pressure, expressing time and amounts of water expressed from kamaboko sample A (water content: 76.3%).

かまぼこの水は圧力が高いほど加圧時間の初期に急速に圧出され、加圧時間延長に伴って圧出は緩和された。50kg/cm<sup>2</sup>の加圧ではかまぼこの水の多くは30分以内に圧出されたが、残余の水は容易に圧出されなかった。このことは、かまぼこの中にはタンパク質の網状構造に弱く保持されてたやすく圧出される水と、強く束縛されて圧出され難い水が存在することを示唆している。そして、圧出水分曲線上に変曲点が存在すればそれは水の圧出挙動に変化が生じる点であり、この点の前後で圧出される水のかまぼこ組織に対する束縛度が変化するものと考えられる。

Fig.2-7の圧出水分の変化量は加圧開始後の短時間の加圧で大きく、時間が延長しても小さいことから、圧出水分量を加圧時間の対数に対してプロット

してみた。その結果がFig.2-8である。

4本の圧出水分曲線はそれぞれ折れ曲がりをもつ直線となった。50kg/cm<sup>2</sup>の加圧では圧出時間4分と30分付近で折れ曲がった3直線型となり、この折れ曲がりの付近で水の圧出挙動に変化が生じたものと考えられた。5kg/cm<sup>2</sup>と10kg/cm<sup>2</sup>では折れ曲がり一つであり、1kg/cm<sup>2</sup>では折れ曲がらなかったが加圧時間を延長させればやがては折れ曲がるものと思われた。興味深いことには、10kg/cm<sup>2</sup>、5kg/cm<sup>2</sup>加圧でも50kg/cm<sup>2</sup>でも加圧による最初の折れ曲がりにおける圧出水分量は54%付近のほぼ一定の値を示した。

このことは、特に50kg/cm<sup>2</sup>でなくても一定の圧力で加圧してやれば、ある一定量の水が圧出されると圧出挙動が変化することを示しており、かまぼこの中には束縛度の異なる水がそれぞれの割合で存在していることを示唆する。

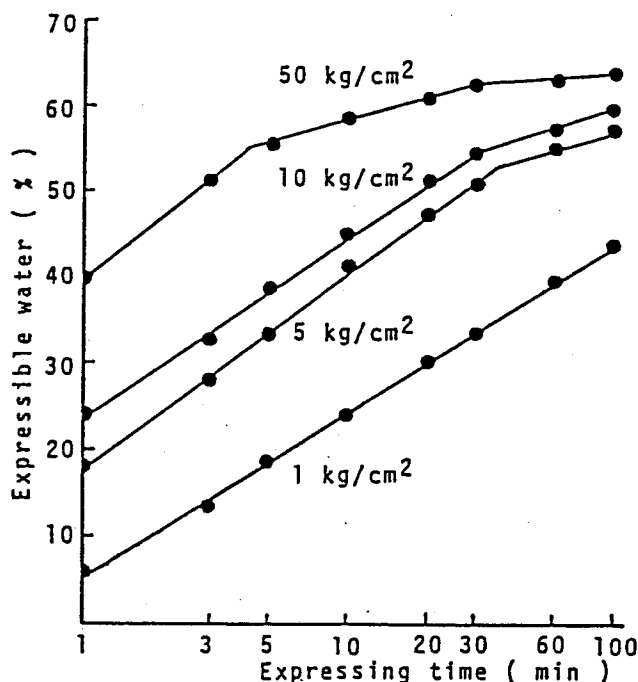


Fig. 2-8. Releasing rate of expressible water from *kamaboko* sample A (water content: 76.3%) at different magnitude of pressure.

そこで50kg/cm<sup>2</sup>の加圧による4分付近の折れ曲がりまでに圧出される水をI<sub>p</sub>、4分から30分付近の曲がりの間に圧出される水をII<sub>p</sub>、30分以後の容易に圧出されない水、すなわちかまぼこの全水分からI<sub>p</sub>及びII<sub>p</sub>を差し引いた水をIII<sub>p</sub>としてかまぼこA、B、CについてI<sub>p</sub>、II<sub>p</sub>、III<sub>p</sub>を求めて、その結果をTable 2-4に示した。

Table 2-4. Three types of water in *kamaboko* classified by the releasing rate at 50 kg/cm<sup>2</sup> pressure

<i>Kamaboko</i> (Moisture (%)) (Solid (%))	Amount of water (g)		
	Wet basis <sup>*1</sup> /Dry basis <sup>*2</sup>		
	I <sub>p</sub>	II <sub>p</sub>	III <sub>p</sub>
A ( 76.3/23.7 )	54.5/230.0	7.5/31.6	14.3/60.3
B ( 78.4/21.6 )	59.0/273.1	6.8/31.5	12.6/58.3
C ( 81.1/18.9 )	64.2/339.7	5.8/30.7	11.1/58.7

\*1 Amount of water per 100 g of *kamaboko*.

\*2 Amount of water relating to 100 g of solid in *kamaboko*.

かまぼこA、B、Cは調製時の加水量の差により水分含量が異なるが、水分含量の多いほどI<sub>p</sub>の量は多かった。これを明確にするためにA、B、Cのかまぼこの乾物100gに対するI<sub>p</sub>、II<sub>p</sub>、III<sub>p</sub>の量を比較したものが分母の値である。II<sub>p</sub>、III<sub>p</sub>の値はA、B、Cともに大体同じであるのに対して、I<sub>p</sub>には大きな差が認められた。このことから、かまぼこ調製時にすり身に加えられた水は主にI<sub>p</sub>として存在し、II<sub>p</sub>やIII<sub>p</sub>の量にはほとんど関係しないと考えられる。

A、B、Cの中の水について加圧法によりI<sub>p</sub>、II<sub>p</sub>、III<sub>p</sub>に区分けした結果とTGによる結果を比較したものがTable 2-5である。

2つの異なる方法による測定値は近似していることから、両方は同じ状態の水を測定し区分けしているものと判断された。



Table 2-5. Three types of water in *kamaboko* estimated by press method and TG

Sample	Water content	Press method			TG		
		I <sub>p</sub>	II <sub>p</sub>	III <sub>p</sub>	I <sub>t</sub>	II <sub>t</sub>	III <sub>t</sub>
A	76.3(%)	54.5(%)	7.5(%)	14.3(%)	54.7(%)	6.9(%)	14.7(%)
B	78.4	59.0	6.8	12.6	58.0	7.6	12.8
C	81.1	64.2	5.8	11.1	63.0	6.6	11.5

加圧法によるI<sub>p</sub>の水の区分け 加圧法やTGによりかまぼこの中に多量に存在する束縛度の弱い” Bulkphase water” をI<sub>p</sub> (I<sub>t</sub>) として区分け出来たが、第I章で調べた真空包装かまぼこの遊離水の量はI<sub>p</sub>よりはるかに少なかったので、I<sub>p</sub>の一部だけが水の遊離に関与しているのではないかと考えた。

そこで、多量のI<sub>p</sub>をさらに区分け出来るのか否かについて検討を加えることにした。もしI<sub>p</sub>がさらに区分けできるとすれば上で行なった加圧時間より短い加圧時間の圧出曲線上に折れ曲がりが存在する筈である。かまぼこAの切片を試料として3, 5, 10, 50kg/cm<sup>2</sup>で加圧し、加圧時間の短い部分についても詳細に調べた。その結果はFig.2-9に示す通りである。

50kg/cm<sup>2</sup>では極めて短時間に多量の水が圧出されてしまったが、3, 5, 10 kg/cm<sup>2</sup>ではそれぞれほぼ同じ圧出水分レベルに新たな折れ曲がりを持つ直線となった。上述の実験では加圧時間を1分間以上としたためこの折れ曲がりを明確に検出できなかったものである。I<sub>p</sub>は3-10kg/cm<sup>2</sup>の短時間加圧で2つに区分けできることが判明したので、折れ曲がりまでに圧出される水をI<sub>p</sub>-A, I<sub>p</sub>の残りの水をI<sub>p</sub>-Bと呼ぶことにした。

I<sub>p</sub>-Aはかまぼこの組織にほとんど束縛されない” free” の水、I<sub>p</sub>-Bは加圧すると比較的容易に圧出されるがかまぼこの組織に束縛された” entrap” された水と認識される。

かまぼこ中の水は加圧法によりI<sub>p</sub>, II<sub>p</sub>, III<sub>p</sub>に区分けされ、I<sub>p</sub>はさらに

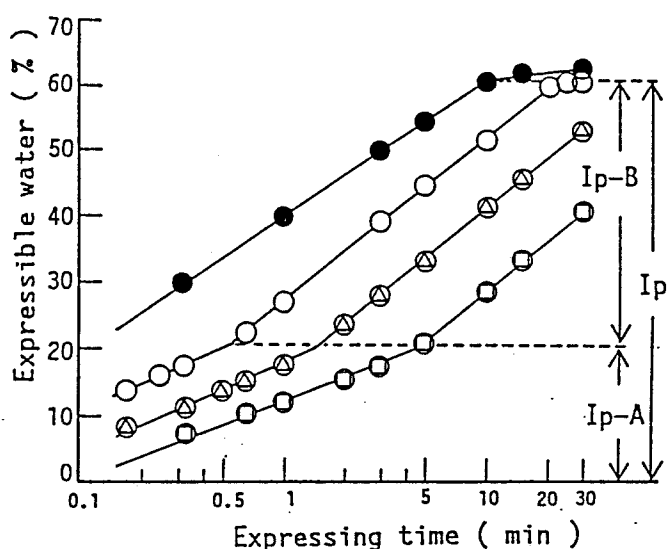


Fig. 2-9. Releasing rates of expressible water from *surimi* gel under different magnitudes of pressure.

●: 50 kg/cm<sup>2</sup>, ○: 10 kg/cm<sup>2</sup>, ⊙: 5 kg/cm<sup>2</sup>, ⊗: 3 kg/cm<sup>2</sup>

Ip-AとIp-Bに区別された。Ipは最も多量に存在する水であるので、Ip-AとIp-Bの量と比はかまぼこのテクスチャーや保水性などの重要な物性に密接に関係しているものと推定した。

### 2.3.3. 要 約

かまぼこの水の状態を加圧法により区別することを検討した。

1. かまぼこの切片を50kg/cm<sup>2</sup>で加圧し、圧出水分量を圧出時間の対数に対してプロットして、得られた圧出水分曲線の変曲点においてかまぼこの水を圧出されやすい順にIp, IIp, IIIPに区別した。さらに、多量に存在するIpを3-10kg/cm<sup>2</sup>の低圧短時間の加圧によりIp-AとIp-Bに区別した。
2. Ip, IIp, IIIPの量はTGによって区別したIt, IIIt, IIIItの量にほぼ一致した。
3. かまぼこの水の多くを占めるIpを構成するIp-AとIp-Bの量と比はかまぼこのテクスチャーや保水性などの物性と密接に関係していると考えた。

## 第4節 吸出法によるかまぼこの水の状態

前節でかまぼこの水を加圧法で分けるとbulkphase waterの $I_p$ が多量に存在し、この水は比較的容易に圧出されることが分かった。したがって、かまぼこ切片を吸水性の紙に挟んで常圧包装あるいは真空包装して保存したとき、 $I_p$ のかなりの量が紙に吸収されるものと予想されるので確認のための検討を行なった。

### 2.4.1. 実験方法

かまぼこの調製 2.2.1の方法により水分含量の異なる3種のかまぼこA, B, Cを調製した。

吸出水分の測定 厚さ0.1cm, 直径2cmのディスク型のかまぼこ切片を2枚の吸水紙(キムワイプS200, 十条キンバリー, 東京)の間に挟み, ポリ塩化ビニリデン・ポリプロピレン ラミネート袋(18×16cm)に入れて常圧包装または真空包装機(古川製作所, 東京)により約10mmHgで真空包装した。包装された試料は4°Cに保存し, 一定時間経過後取り出して開封し試料の重量を測って吸水紙に吸い出された遊離液の量を求めた。遊離液に含まれる固型分を差し引いて吸出水分を求めた。

全水分の測定 2.3.1と同様にして求めた。

遊離液の固型分の測定 2.3.1と同様にして求めた。

### 2.4.2. 実験結果及び考察

Fig.2-10はかまぼこの切片を吸水紙に挟み常圧包装して4°Cに保存したときの吸出紙への遊離水分の増加について, 圧出水分量を吸出時間の対数に対してプロットすることにより得られた吸出水分曲線を示したものである。

水分含量の異なるかまぼこA, B, Cの吸出水分と吸出時間の関係は, 約80時間まではほぼ平行して直線的に増加したが, それ以上の時間では直線的ではなかった。吸出水分は水分含量の多いC, B, Aの順で多かった。加圧

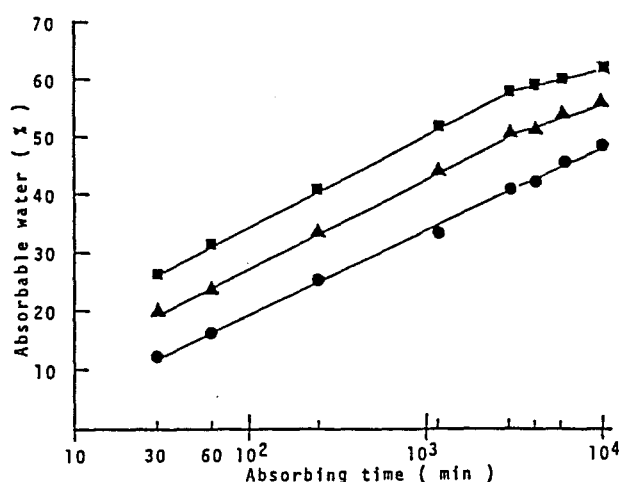


Fig. 2-10. Relation between the absorbing time (Logarithm) and the amount of water exuded and absorbed from *kamaboko* packed under the atmospheric pressure.

●: Sample A (water content: 76.3%), ▲: Sample B (water content: 78.4%), ■: Sample C (water content: 81.1%)

法による  $I_p$  の量と対比してみると、 $I_p$  の多くは常圧下でも時間をかければ吸水紙に吸い出されることから、 $I_p$  はかまぼこの中を比較的容易に移動できる水であることが分かる。

そこで、かまぼこを真空包装して内部を陰圧にしてやればこの水の吸水紙への遊離は加速されるものと考えて、かまぼこ切片を真空包装して同様に吸出水分の挙動を調べた。その吸出水分曲線の結果が Fig. 2-11 である。

かまぼこからの吸出水分と吸出時間の関係は A, B, C 共に 1 つの明瞭な折れ曲がりを持つ直線となり、かまぼこの水は束縛度の弱い Ia と強い IIa の 2 つに区分けされた。そして、前節の Table 2-5 のかまぼこ A, B, C と比較すると Ia は  $I_p$  及び  $I_t$  に、IIa は  $II_p + III_p$  及び  $II_t + III_t$  にほぼ一致した。したがって、この吸出法によってもかまぼこの bulk phase water は比較的容易に吸出されることが判明した。しかし、166 時間の測定時間の範囲では IIp に相当する水は徐々に吸出されたが、IIIp に相当する水は全く吸出されなかった。なお、Ia の中にも  $I_p$ -A や  $I_p$ -B に相当する水が当然含まれているが、吸出法によってこれらの水を区分けすることは試みなかった。

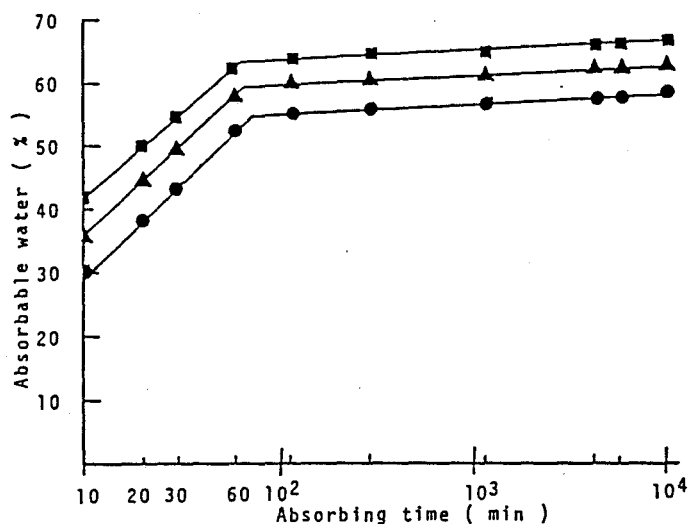


Fig. 2-11. Relation between the absorbing time (Logarithm) and the amount of water exuded and absorbed from vacuum-packed kamaboko. Refer to symbols of sample A, B, and C in Fig. 2-10.

### 2.4.3. 要 約

かまぼこの切片を吸水紙に乗せて、常圧包装して4℃に保存すると吸水紙の毛細管作用によりかまぼこの水の一部は紙に吸い出されて移動した。真空包装して保存するとこの吸出速度は加速され、吸出水分を吸出時間の対数に対してプロットすることにより、かまぼこの水は吸出されやすいIaとされ難いIIaに区分けされた。Iaは加圧法によるIp, TGによるItに相当し、IIaはIIP+IIIP及びIIt+IIItに相当した。

## 第5節 総合考察

水分吸着等温線を作成し、これをHenderson式<sup>92)</sup>およびB.E.T.式<sup>93)</sup>で解析した結果、かまぼこの水の存在状態は一様なものではなく、大きく3つの状態に分けられた。束縛度の弱い水が最も多量に存在したが、量的に少ない束縛

度の強い水の中にはタンパク質の結合水が存在することが確認された。TGによる分析結果から、この3つの水の状態は束縛度の弱い順に I t, II t, III t に分けられ、量的には I t が最も多かった。かまぼこの調製時に塩すり身に水を加えるとかまぼこの中の I t が増加したことから、I t は束縛度の弱い bulk phase water である。II t はかなり強く組織に束縛されており、III t は結合水を含んだ強い束縛度の水である。これら束縛度の強い水は量的には少ないが、かまぼこの網状構造を形成するタンパク質の近傍に存在する水であろう。

かまぼこの切片を  $50\text{kg/cm}^2$  で加圧して得られた圧出水分曲線の変曲点により、同様にしてかまぼこの水を束縛度の弱い順に I p, II p, III p に分けし、 $3\text{--}10\text{kg/cm}^2$  の低圧での加圧により、I p を更に I p-A と I p-B に分けした。

I p は量的に最も多く、その中に含まれる I p-A はかまぼこの組織にほとんど束縛されない "free" の水、I p-B は組織に束縛されてはいるが比較的容易に圧出される "entrap" された水であると考えた。

かまぼこを吸水紙に挟んで真空包装して水を吸水紙で吸収させて得られた吸出水分曲線における吸出水分と吸出時間の関係から、かまぼこの水は I a と II a に分けできた。

以上によりかまぼこから分けられた水の量の間には  $I t \doteq I p \doteq I a$ ,  $II t \doteq II p$ ,  $III t \doteq III p$ ,  $II t + III t \doteq II p + III p \doteq II a$  の関係が存在した。かまぼこの水の状態を調べるには加圧法が操作的に簡便であり、I p を容易に I p-A と I p-B に分け出来ることから、以後は主に加圧法によることにした。

Fennema<sup>95)</sup> は他の研究者の結果も加えてタンパク質系における水の状態を分類し、Hamm<sup>96)</sup> も最近の総説においてこの分類を引用している。Table 2-6 は Fennema の分類にしたがって、圧出法により分けしたかまぼこの水を分類し整理したものである。

I p は多量に存在する bulk phase water であり、かまぼこの水分の多くを占めており、この中には組織にほとんど束縛されない "free" の I p-A と組織に束縛されてはいるが加圧により比較的容易に圧出される "entrap" された

Table 2-6. A possible contrast of different types of water by the press method with those classified by Fennema

Press method	Description	Classification by Fennema
Ip		Bulk phase water
Ip-A	Released easily	Free
Ip-B	Squeezed out easily	Entrapped
Iip	Squeezed out slowly	Entrapped
IIip	Squeezed out hardly or at all	Interfacial water Multilayer Vicinal Constitutional water

Ip-Bが含まれている。Iipは加圧するとゆつくり圧出される水でIp-Bよりかなり強く束縛されているが、この分類によれば”entrap”された水の一部に相当すると考えられる。IIipは圧出され難い水であり、interfacial water (multi-layer : ca.0.1-0.3g H<sub>2</sub>O/g protein) や constitutional water (ca.0.003g H<sub>2</sub>O/g protein) など束縛度の強い水がその主体をなしている。

IipやIIipが量的に少ないのに対して、Ipは束縛度は弱い但其の量は多く、例えば水分含量78.4%のかまぼこではIpは59.0%に及びIip+IIipは19.4%である。官能検査的にも同一のすり身から調製した含水量の異なるかまぼこはIp量が多いほど弾力が弱い。また、岡田<sup>6)</sup>は圧出水分とかまぼこの足との間に相関性を見いだしているが、その圧出水分は量的にみてIpの一部に相当するものである。Ipはかまぼこの保水性や弾力などの物性と関係深い水であるので、以後の検討はIpに含まれるIp-AとIp-Bに特に注目して進めることにした。

### 第三章 PH及び食塩濃度 とかまぼこの保水性

かまぼこは魚肉に食塩を加えてすり潰して筋原繊維タンパク質を溶解し、肉糊すなわち塩すり身とした後加熱してゲル化させたものである。かまぼこ調製時の魚肉すり身のpHはかまぼこの弾力と密接な関係があり、志水ら<sup>97, 98)</sup>はトビウオを用いたかまぼこの弾力はpH6.5-7.0付近で最大になること、三宅ら<sup>99)</sup>は最大の弾力を与えるpHは赤身魚ではやや低く白身魚ではやや高いことを報告している。魚肉のpHと保水性に関しては、志水ら<sup>100)</sup>がマエソすり身について、Regensteinら<sup>101)</sup>はニジマスすり身について調べて、魚肉タンパク質の等電点よりアルカリ側で保水性が高まり、それは食塩の存在下でさらに助長されると報告している。かまぼこの製造時に魚肉に加えられる食塩は筋原繊維タンパク質を溶解し水和させるために必須であり、副次的には調味料や保存料としての役割を担っている。市販のかまぼこの食塩の量は、種類、産地によらず約2-3%となっている。<sup>102, 103)</sup>すり身に対する食塩量を変えて調製したかまぼこの足は魚種によって異なる<sup>104, 105)</sup>が、筋原繊維タンパク質の溶解域の0.4-2M (2-12%) 食塩で強いことが認められている。<sup>98)</sup>魚肉の保水性と食塩濃度に関して、Weinbergら<sup>106)</sup>はタラ肉の食塩濃度を0.5Mまで高めると濃度が高い程保水性が高くなり、加熱後の結着性も高まるとしているが、広い食塩濃度範囲について調べたものではない。

畜肉のpHと保水性の関係はHamm<sup>24)</sup>のウシ筋肉ホモジネートでの研究を始めとして、食塩の非存在下または存在下で生肉及び加工品について調べられている。<sup>65, 66, 107-119)</sup>また、畜肉の保水性と食塩濃度との関係については加工品も含めてよく研究されている。<sup>96, 110-114)</sup>肉の種類にもよるが、ウシ筋肉の抽出性及び保水性は0.8-1M (5-6%) 食塩で最大である<sup>113)</sup>ことや、ウサギ筋原繊維は食塩濃度の存在下で著しく膨潤し、<sup>110, 114)</sup>1M (6%) 食塩では最大となり、5M (29%) 食塩ではほとんど膨潤しないことが観察されて



いる。<sup>114)</sup>

これらの肉またはその加工品のpH及び食塩濃度と保水性に関する研究を見るに魚肉に関する報告例は少ない。また、畜肉も含めてある特定の加圧あるいは遠心分離条件下での分離水の量を以って保水性としていることが多く、pHや食塩濃度によって肉の中の水の全体としての束縛度がどのような影響を受けているのかについて必ずしも明確にされていない。さらに、ハムやソーセージなど畜肉製品とかまぼことでは肉の性質や加工法の違いも多い。そこで、魚肉すり身からかまぼこを調製する際のpH及び食塩濃度がすり身やかまぼこの保水性に与える影響について検討を行なった。

### 第1節 すり身及びかまぼこの保水性に及ぼすpHの影響

魚肉のpHと保水性の関係についての報告は少ない。<sup>100,101)</sup> そこで、食塩無添加または3%添加したpH3-11のスケトウダラすり身と、それらの90℃加熱ゲルを調製し、すり身と加熱ゲルの保水性について検討した。保水性の測定はすり身と加熱ゲルの水を加圧法によって区分けし、区分けされた水の量を比較することで行なった。

#### 3.1.1. 実験方法

すり身のpH調製 スケトウダラ無塩冷凍すり身（日本水産，特級，水分74.4%，pH6.95）を解凍し，1N塩酸または1N水酸化ナトリウムを加えて，所定のpHに調製するための酸またはアルカリ所要量を決定した。

解凍したすり身75部にpH調整に必要な量の酸またはアルカリを含む水25部を加えて，5℃で5分間らい潰し，pH3-11のすり身を得た。

塩すり身の調製 冷凍すり身を解凍しその75部に食塩3部を加えて5℃で10分間，pH調整に必要な酸またはアルカリを含む水25部を加えて5分間，合計15分間らい潰してpH調整した塩すり身とした。

加熱ゲルの調製 pH調整したすり身及び塩すり身を直径3cmの塩化ビニリデ

ンケーシングに詰めて90°Cで40分間加熱して冷却し加熱ゲルを調製した。

すり身及び加熱ゲルの水の区分け 前章、第3節の加圧法により、すり身及び加熱ゲルの中の水を、I p（容易に圧出される束縛度の低い水）とII p+III p（やや圧出され難い水II pと圧出され難い束縛度の強い水III p）に区分けした。I pはさらに” free water” と” entrapped water” に相当するI p-AとI p-Bに区分けした。食塩の添加によってすり身と加熱ゲルの固型分と水分の相対比率が変わるので、これら各々の区分けした水は試料の全水分を100としそれに対する割合として算出した。

### 3.1.2. 実験結果及び考察

未加熱無塩すり身の水の状態 すり身のpHと水の存在状態の関係を調べるため、pH3-11に調整したすり身に含まれる水を束縛度の違いで区分けした。その結果をFig.3-1の(1)に示した。

分析値はすり身の全水分すなわちI p+II p+III p=100としたときのI p-A, I p-B, II p+III pの割合である。” free water” のI p-AはpH3付近の酸性域で比較的少なく,” entrapped water” のI p-Bやすり身にかなり強く束縛された” entrapped water” と” immobilized water” よりなるII p+III pが多く存在した。しかしpH5付近までpHを上げるとすり身の水の束縛度は著しく低下して、I p-Aが非常に増加すると共にI p-Bが非常に減少し、II p+III pもやや減少した。II p+III pの減少はIII pがタンパク質に極めて強く束縛された水であり、この水の量は大きく変化しないことから、概ねII pの減少によると考えられる。すなわち、魚肉タンパク質の等電点に近いpH5付近ではすり身の保水性は極度に低下して、肉眼的にもすり身からの水の遊離が認められた。pHを中性からアルカリ側に移動させるにつれて、それに見合う形でI p-BとII p+III pが増加した。外観的にはpHの上昇と共にすり身は光沢を増したが、pH9以上ではゲル化し始める徴候が認められた。この様なすり身のpHと保水性の関係は、測定法が異なるので他の研究結果と直接の比較は出来ないものの、I p-Aの動きがHamm<sup>24)</sup>のウシ、志水ら<sup>100)</sup>のマエソ、Regensteinら<sup>101)</sup>のニジマスなどの筋

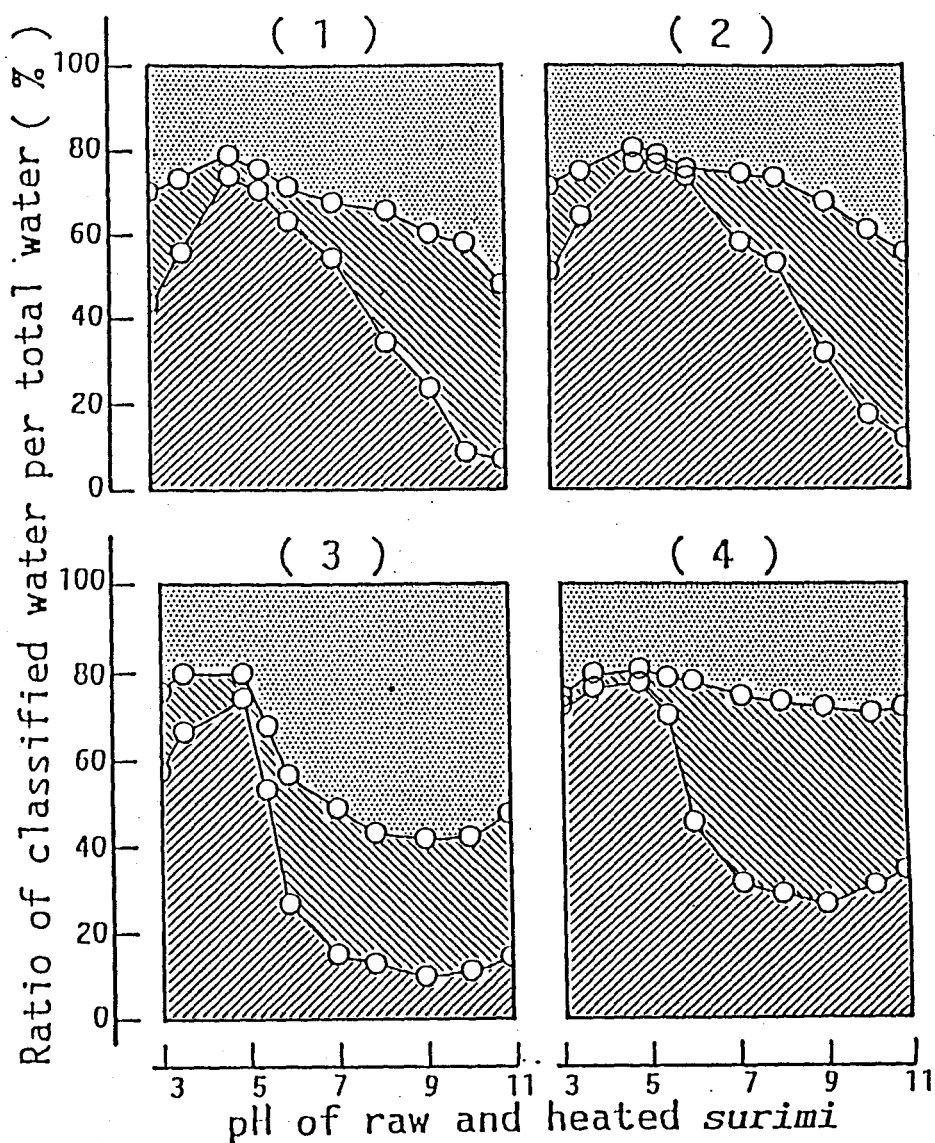


Fig. 3-1. Relations between pH and the states of water in raw or heated *surimi*.

(1): Thawed raw *surimi* at pH 3 to 11 added with 25% of water.

(2): Heated *surimi* of (1) at 90°C for 40 min.

(3): Salt-ground *surimi* of (1) with 3% of NaCl.

(4): Heated *surimi* of (3) at 90°C for 40 min.

▨: Ip-A water, ▩: Ip-B water, ▤: IIp+IIp water.

肉での結果におけるpHと保水性の關係に類似しているようである。今回、すり身全体の水を束縛度の差で分けけて挙動を追跡したことによって、すり身の保水性に対するpHの影響をI p-A, I p-B, II p+III pの3区に分けた水の量的な關係として明確にすることが出来た。

加熱無塩すり身の水の状態 Fig.3-1の(2)はこれらのpHを調整したすり身を90°C、40分間加熱した後、I p-A, I p-B, II p+III pの水の割合を調べた結果である。pH5付近のどのpHにおいても(1)の未加熱の場合よりI p-Aの増加、II p+III pの減少、I p-Bの減少が認められすり身の保水性は低下した。pH4-6では肉眼的にも加熱ゲルからの著しい水の遊離が認められた。

未加熱加塩すり身の水の状態 Fig.3-1の(3)は(1)のすり身に3%食塩を加えて塩すりしたすり身の水の状態を調べたものである。食塩を加えることによって、pH3-5ではI p-Aが増加し、I p-Bはほぼ0にII p+III pは極小になった。すなわち、pH3-5では食塩添加によりすり身の保水性が低下し、pH4-5では肉眼的にも著しい水の遊離が認められた。しかし、pHを5以上に移動させると、pH6以上ではI p-Aは大きく減少し、pH9付近では極小となり、pH9以上ではやや増加する傾向にあった。これら食塩存在下でのpHとすり身のI p-Aの關係はHamm<sup>24)</sup>のウシ筋肉についての結果に類似していた。

I p-BはpH6以上で増加したが、より束縛度の強いII p+III pはpH6以上で大きく増加してpH9付近で極大となった。この水の状態変化からも分かるように、pHの上昇に伴って特にpH6-9で塩すり身の保水性は著しく高まり、外観的にはすり身は光沢と流動性を増した。但し、pH9以上ではすり身がゲル化する現象が認められ、このようなすり身ではI p-Aがやや増加してII p+III pがやや減少した。pH5以上の中性からアルカリ域におけるII p+III pの大きな増加には、タンパク質の電荷に変化が生じペプチド鎖間の静電氣的結合が緩んで水和が起きる<sup>24)</sup>ことが影響しており、主にII pの増加によるものと考えられる。

加熱加塩すり身の水の状態 Fig.3-1の(4)はこれら塩すり身を90°C、40分間加熱した時の水の状態を示している。

Fig.3-1の(4)と(3)を比較するとpH3-5では加熱によってI p-Aが増加して

I p-Bは消失し、すり身は多量の水を遊離して保水性は失われていた。このような状態にあっても加熱ゲルが僅かながら一定量の水を保持しているのはタンパク質と強く結びついたIII pの水の存在によるものである。

pH5以上では加熱前に比較してI p-Aが増加し、II p+III pは著しく減少した。しかし、極めて特徴的なことは加熱ゲルによつての組織に” entrap” されたI p-Bが増加したことであり、特にpH7以上ではこれが顕著であつた。かまぼこゲルの切断面には僅かに遊離水が存在するが、組織に多量の水が保持されているのは” entrapped water” としてのI p-Bが多いためである。

加熱により塩すり身の保水性が低下した原因としては加熱による金属イオンの激しい脱着、<sup>58)</sup> タンパク質内部のイミダゾール基などの露出による等電点のアルカリ側への移動、<sup>24, 100)</sup> 加熱による急激な疎水基の露出<sup>115)</sup> などがあり、顕微鏡的にも筋原繊維の収縮が観察される。<sup>116)</sup>

Fig.3-1の(4)と(2)とを比較すると保水性の高いpH6-9の範囲で(4)は(2)よりI p-Aは少なくI p-Bが多い。食塩の存在下ですり身のタンパク質を水和させてから加熱することが、加熱ゲル構造に” entrap” された水の量を増加させることを示している。Hammら<sup>117)</sup> も食塩無添加及び2%添加のウシ筋肉ホモジネートを加熱すると保水性が低下するが、食塩を加えた方が低下が小さいと報告している。

かまぼこ加工工程におけるすり身の水の状態変化 かまぼこを製造する場合、すり身のpHは中性付近にあることが多い。そこでFig.3-1の中のpHのやや低いpH6.0とやや高いpH7.0のすり身に注目して、塩すりや加熱における水の状態変化を比較してみた。Fig.3-2はその結果を示すものである。

pH7.0に調整したすり身では塩すりすると全体の水の53%を占めていたI p-Aは15%にまで大きく減少し、食塩の存在下でのタンパク質の水和によりI p-Bが15%から34%に、II p+III pが32%から51%に増加して、すり身の保水性は著しく増加した。この塩すり身を90℃、40分間加熱するとI p-Aは15%から30%にまで増加し、II p+III pは51%から26%にまで減少したが、I p-Bが34%から44%にまで増加した。pH7.0に調整したすり身を塩すりせずに加熱し

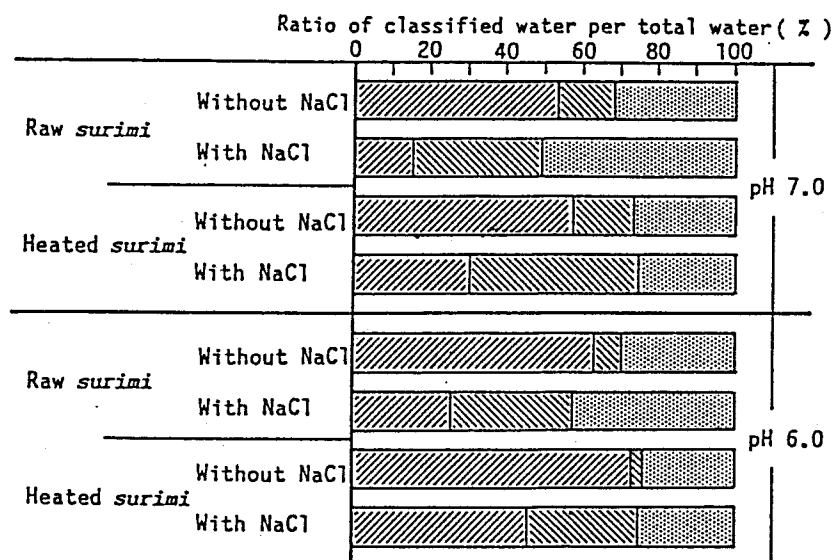


Fig. 3-2. Changes in the states of water in surimi at pH 7.0 and pH 6.0 during the modified and simplified processing procedure of kamaboko.

: Ip-A water, : Ip-B water, : IIp+IIIp water

たゲルではIp-Aは57%、Ip-Bは16%であった。したがって、塩ずりした加熱ゲルは塩ずりしない加熱ゲルより”free water”のIp-Aが27% (57-30 = 27%) 少なく”entrapped water”のIp-Bが28% (44-16 = 28%) 多く、塩ずりの効果を具体的に示すことが出来る。

これに対して、pH6.0に調整したすり身のIp-Aは63%とpH7.0のすり身より10%多く、塩ずり後もIp-Aが26%、Ip-Bが31%、IIp+IIIpが43%と水の束縛度はpH7.0の場合よりかなり弱い。この塩ずり身を加熱すると、Ip-Aは46%に達し保水性の低い加熱ゲルとなった。一方、pH6.0のすり身を塩ずりせずに加熱すると、Ip-Aは実に73%に達し、Ip-Bは極めて少量であった。

このように僅かなpHの変動によってかまぼこの保水性は大きな影響を受けることから、かまぼこ製造においてはすり身のpHを中性付近に調整することはかまぼこの保水性を維持させるためにも極めて重要であることを改めて認識させられる。

### 3.1.3. 要 約

pH3-11の種々のpHに調整した食塩無添加及び3%食塩添加すり身について、90℃、40分間加熱前後のすり身の中の水の状態変化を調べた。

1. 未加熱無塩すり身の保水性はpH3付近では比較的高かったが、pH5付近で著しく減少し、pH5以上ではpHの上昇と共に増加した。

2. これを加熱した加熱無塩すり身ではどのpHにおいても加熱前より保水性は減少した。

3. すり身に3%食塩を加えて塩すりすると、保水性はpH5以下では一層減少し、pH5付近では極小となったが、pH5以上ではpHの上昇と共に著しく増加し、pH9以上ではやや減少の傾向にあった。

4. これを加熱した加熱加塩すり身の保水性はpH 5以下ではさらに減少し、pH5付近では著しく水を遊離した。pH5以上でも加熱により水全体の束縛度は低下はしたがpH6-9ではゲル組織に” entrap” された水 (I p-B) が増加していた。

5. pH6.0と7.0のすり身の塩すり及び加熱時における水の存在状態の変化を比較して、pHがかまぼこの保水性に及ぼす影響を束縛度の異なる水の変化量としてとらえることにより、かまぼこ加工工程におけるすり身のpH調整の意義を明確にした。

## 第2節 すり身及びかまぼこの保水性に及ぼす食塩の影響

魚肉に筋原繊維の塩溶域である2-12% (0.4-2M) 食塩を加えることによって強い足のかまぼこが得られることが知られている。<sup>98)</sup> しかし、かまぼこの保水性もこの食塩濃度域で高いのかどうかについてはよく分かっていない。そこで、スケトウダラすり身に対して1-20%の種々の量の食塩を添加して塩すりを行ない、得られた塩すり身とそれらの90℃加熱ゲルについて水の状態を調べることにより、食塩濃度とすり身及び加熱ゲルの保水性の関係を検討した。

### 3.2.1. 実験方法

塩すり身の調製 前節3.1.1.で使用したスケトウダラ無塩冷凍すり身（水分74.7%）75部に水25部を加えたもの（水分81.0%）にさらに食塩を1, 2, 3, 6, 9, 12, 15, 20部加えて、5℃で15分間らい潰して食塩濃度の異なるpH7.0の塩すり身を調製した。

加熱ゲルの調製 これらの塩すり身を直径3cmの塩化ビニリデンケーシングに詰めて、90℃で40分間加熱して冷却し、加熱ゲルを調製した。

すり身及び加熱ゲルの水の区分け 前節3.1.1.と同様にして、加圧法によりすり身とその加熱ゲルの水をI pとII p+III pに分けI pはさらにI p-AとI p-Bに分けた。これらの区分けした水は試料の全水分を100として、それに対する割合として算出した。

### 3.2.2. 実験結果及び考察

未加熱加塩すり身の水の状態 前節の結果からpH5以上のすり身を塩ずりすると保水性が高まり、そのことが加熱ゲルの保水性を高めていることが確認された。そこで、pHを7.0に固定して食塩濃度を変えた塩すり身について各々の区分けされた水の状態を調べることにした。結果はFig.3-3の(1)に示す通りである。

すり身に対し1%食塩を加えるだけでI p-Aは大きく減少し、I p-Bは大きく増加し、II p+III pもやや増加した。すなわち、すり身の保水性に対する食塩の効果は絶大なものがあり、タンパク質の水和により束縛度の強い水が増加し、すり身の保水性は著しく増大した。I p-Aは2-3%食塩で極小となり、6%以上では次第に増加した。I p-Bはこれと対照的に食塩1%で著増し、3%以上で漸減し、12%以上ではかなり減少した。II p+III pは食塩3%まで増加し、12%までほぼ一定のレベルを保って、それ以上の濃度では減少した。II p+III pの変化はIII pの量が大きく変化しないものと考えられるので、概ねII pの変化と考えられる。以上のことからすり身は1%食塩（すり身の水に対して0.2 M, 以下同様にすり身に対して）で水和し、2-3%食塩（0.4-0.6M）で最大と



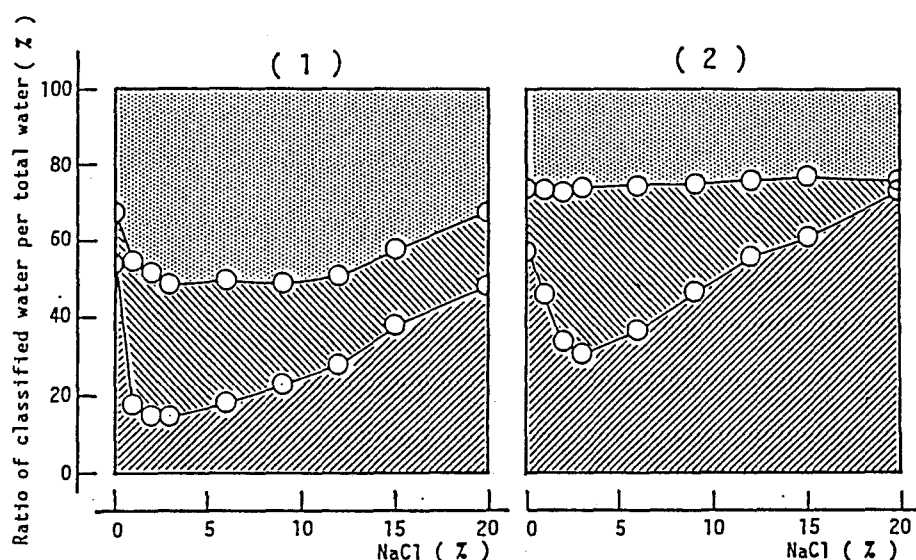


Fig. 3-3. Relations between the states of water in surimi and the added levels of NaCl.

(1): The salt-ground surimi at pH 7.0 was prepared by adding different levels of NaCl (0-20%) and 25% of water into thawed muen-surimi of alaska pollack.

(2): These salt-ground surimi were heated at 90°C for 40 min.

▨: Ip-A water, ▨: Ip-B water, ▨: IIp+IIIp water

なり6%食塩 (1.3M) 以上で減少し始め, 9-12%食塩 (1.9-2.5M) 以上で大きく減少した。

西本ら<sup>118)</sup>はスケトウダラミオシンBが2M食塩で変性することを認めているので, 10%食塩以上での保水性の低下にはタンパク質の変性と高塩濃度でのタンパク質の塩析<sup>24)</sup>が原因していると考えられる。

保水性が最大となった食塩濃度の0.4-0.6MはWeinbergら<sup>106)</sup>のタラ肉の保水性に関する結果と一致した。本実験はスケトウダラに関しており, 他の魚種とは比較していないが, 今回の結果における保水性が最大に達する食塩濃度は畜肉<sup>84, 86, 96, 110-114)</sup>の0.8-1Mに較べてやや低かった。

**加熱ゲルの水の状態** Fig.3-3の(1)の塩すり身を90°Cで40分間加熱して得たゲルの水の状態を調べたものがFig.3-3の(2)である。

加熱することによって水の状態には著しい変化が生じた。塩ずりによって

増加した束縛度の強い水のⅡp+Ⅲpは減少し、食塩濃度にかかわりなくほぼ一定のレベルになった。これに反して、"free water"のⅠp-Aはどの食塩濃度においても加熱前より増加したが、3%食塩付近が最も少なかった。"entrapped water"のⅠp-Bは食塩1%付近では減少したが、2-9%では加熱前より増加し、9%以上では減少して20%では極めて少量となった。すなわち、未加熱塩すり身と同様に3%食塩(0.6M)付近でⅠp-Aが極小でⅠp-Bが極大となり、ゲルの保水性は高かった。食塩9%(1.9M)以上ではゲルの保水性は低下し、15-20%(3.2-9.3M)では肉眼的にもゲルからの水の遊離が認められた。以上のことから塩すり身の保水性を最大にする3%食塩において、加熱ゲルのかまぼこの保水性も最大になることが確認された。

なお、どの加熱ゲルにおいてもⅡp+Ⅲpはほぼ同量であったことからⅠp-Aの量あるいはⅠp-AとⅠp-Bの比は加熱ゲルすなわちかまぼこの保水性の指標として用い得るものである。

### 3.2.3. 要 約

食塩濃度の異なる塩すり身(pH7.0)及びそれらの90℃、40分間加熱ゲルの水の状態について検討した。

1. すり身の保水性は食塩を1%(すり身の水に対して0.2M)加えることにより著しく増大し、2-3%食塩(0.4-0.6M)で極大に達し、6%(1.3M)以上で減少し始め、9-12%(1.9-2.5M)以上で大きく減少した。
2. スケトウダラすり身の保水性が極大になる食塩濃度は、畜肉のそれよりやや低いようであった。
3. 塩すり身によって増加したすり身の保水性は加熱によって低下したが、塩すり身と同じく3%(0.6M)食塩付近で加熱ゲルの保水性も最も高かった。
4. 保水性の高い加熱ゲルでは"free water"のⅠp-Aが少なく"entrapped water"のⅠp-Bが多く存在した。加熱によってⅡp+Ⅲpの量はほぼ一定となったので、Ⅰp-Aの量あるいはⅠp-AとⅠp-Bの比はかまぼこゲルの保水性の指標になり得るものである。

### 第3節 すり身のpH及び食塩濃度とかまぼこの物性

かまぼこ製造時の魚肉すり身のpHと食塩濃度とかまぼこの足と密接な関係を有している。しかし、魚肉のかまぼこゲル形成能は魚種によって特異的で<sup>119,120)</sup> 白身魚と赤身魚ではゲル形成の最適pHが異なることがある。<sup>99)</sup> 本検討で使用したスケトウダラ冷凍すり身についてもpH及び食塩がかまぼこゲルの物性に及ぼす影響を確認しておく必要がある。また、かまぼこなどのタンパク質食品の水の状態、すなわちタンパク質組織への水の束縛度の強弱は呈味にも影響を与えることが考えられるので、これらの点に対して官能検査による検討を加えた。

#### 3.3.1. 実験方法

かまぼこの調製 本章第1節, 3.1.1.の方法によるpH3-11で食塩無添加または3%加えたかまぼこ, 及び第2節, 3.2.1.の方法による食塩無添加または1, 2, 3, 6, 9, 15, 20%加えたかまぼこを試験に供した。

かまぼこの弾力測定 第1章, 第1節, 1.1.1.の方法によりテクスチュロメータを用いてかまぼこの破断強度をハードネス (T.U.) として求めた。

かまぼこの官能検査 食塩濃度3%でpH7.0とpH6.0の2種類のかまぼこを厚さ約3mmにスライスして官能検査に供した。官能検査は20名のパネルによって塩味の強さを2点比較テストで評価した。また、別に調製したpH7.0とpH6.0の3%食塩水について対照試験を行なった。

#### 3.3.2. 実験結果及び考察

すり身のpHとかまぼこの弾力 Fig.3-4はpH3-11にpHを調製したすり身とこれに食塩を3%加えた塩すり身を90℃, 40分間加熱したかまぼこゲルの破断強度である。

食塩を加えないすり身はpH3付近ではもろい加熱ゲルを形成したが, pH4-5ではゲルを形成せず凝集物となって多量の水を分離した。pH5以上ではpHの

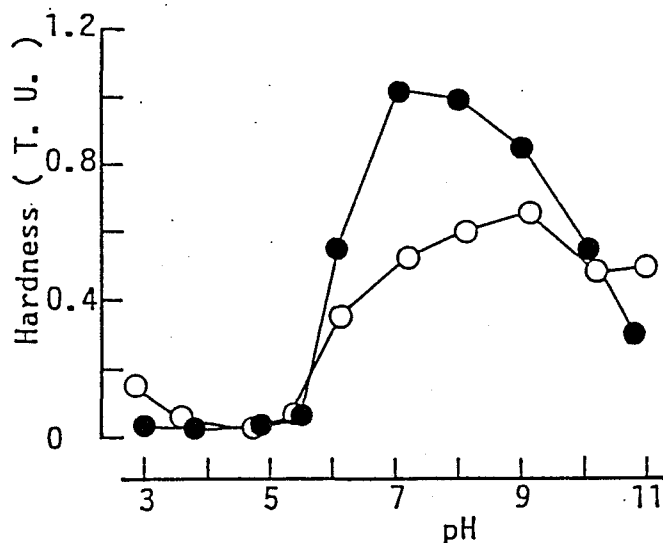


Fig. 3-4. Relations between the pH value and the breaking force of heated surimi gels with or without NaCl.  
 ●: With NaCl, ○: Without NaCl

上昇に伴って破断強度を増したが、pH9以上では減少する傾向にあった。これらの加熱ゲルには食塩が入っていないためかたさ（ハードネス）はあるが塩すり身から作ったかまぼこのような粘りのある弾力を有していなかった。しかし、これらの破断強度のpHに伴う変化は、Fig.3-1の(2)の加熱ゲルの水の状態と比較的よく対応しており、破断強度が大きいゲルは保水性が高い傾向を示した。一方、食塩を加えたすり身はpH5以下ではゲルを形成せず多量の水を遊離した。しかし、pH5以上では食塩を加えないすり身より強いゲルを形成し、pH7付近でゲル強度は極大となり、pH9以上では大きく低下した。これらの破断強度の挙動はFig.3-1の(4)の加熱ゲルの水の状態のそれと比較的よく対応しており、保水性の高いゲルは破断強度が大きい傾向にあった。しかし、pH9以上の加熱ゲルでは保水性については僅かしか低下しないのに破断強度は大きく低下するなど、完全には対応しないところもあった。

すり身の食塩濃度とかまぼこの弾力 Fig.3-5はpH7.0の食塩添加量を変えた塩すり身の加熱ゲルすなわちかまぼこの破断強度である。

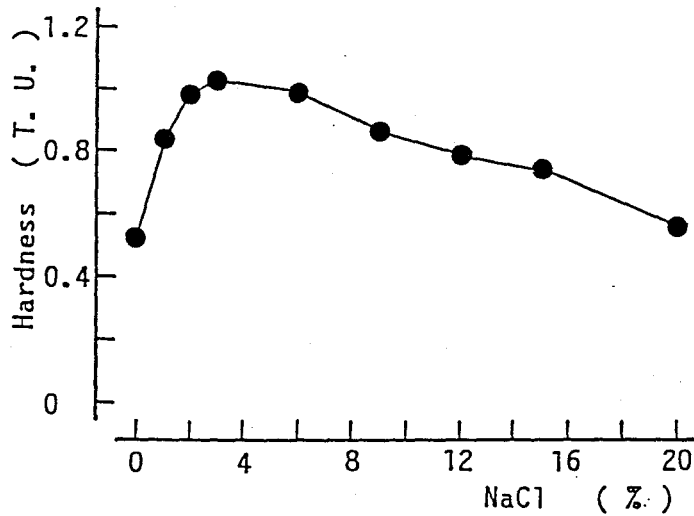


Fig. 3-5. Relations between amounts of added NaCl and the breaking force of heated surimi gels.

すり身に食塩を1%加えただけで、かまぼこの破断強度は大きくなり、3%付近で極大となり、6%以上では低下した。この結果をFig.3-3の(2)の加熱ゲルの水の状態とを比較すると、ゲルの保水性の強さと破断強度の大きさは概ね対応している。しかし、食塩20%のゲルは肉眼的にも水を遊離して保水性が失われていたが、破断強度は残っていた。保水性は失われてもゲルのかたさは残っていて、テクスチュロメータのような押し込み試験ではハードネスとして測定されたためであろう。引張り試験<sup>29-31)</sup>などの方法を併用すれば、より正確な情報が得られるかも知れない。

かまぼこの水の状態と塩味 経験的に足の弱いかまぼこは強いかまぼこより塩味を強く感じることもある。これにはかまぼこの中の"free"の水の多少が関係しているのではないかと考えた。本実験で調製したかまぼこにはスケトウダラ冷凍すり身に由来するソルビットと食塩以外に特に呈味物質を加えていない。そこで、食塩含量が同じで水の状態に差があるかまぼこについて塩味の強さを官能検査により比較した。試料としては3%食塩を加えたpH7.0とpH6.0のかまぼこを3mmの厚さにスライスして用いた。また、対照にはpH

7.0とpH6.0の3%食塩水を用いた。官能検査の結果はTable 3-1に示した通りである。

対照として用いたpH6.0とpH7.0の食塩水の間には塩味の強さに有意差が認められなかったのに、pH6.0のBのゲルはpH7.0のAのゲルより塩味が強い結果となった。ゲルの水の状態を見ると、AのIp-Aは30%でIp-Bは44%であり、BのIp-Aは46%でIp-Bは29%である。BのかまぼこがAより”free”の水を多く含むことが塩味を強く感じさせた原因であろう。

かまぼこの品質には足と呼ばれるテクスチャーが重要な役割を担っている。この官能検査は塩味の強さについてのみ行なったものであるが、かまぼこの中の水の存在状態はテクスチャーの面だけでなく味の面でもかまぼこの製品の特徴にも関係している可能性が十分考えられる。

Table 3-1. Relations between the amount of Ip-A water in *surimi* gels and the organoleptic evaluation on the strength of saltiness of those gels

	Surimi gels		3% NaCl solution	
	A	B	pH 7.0	pH 6.0
Ip-A levels	30%	46%	—	—
Panels (n=20)	4	16*	9	11

\* : Significant at  $p < 0.05$

### 3.3.3. 要 約

すり身のpHと食塩濃度がかまぼこの弾力に及ぼす影響を調べた。また、食塩濃度が同じで水の状態に差のあるかまぼこの塩味の比較を行なった。

1. 食塩無添加のすり身でもpH3付近とpH5以上では加熱ゲルを形成したがかまぼこのような粘弾性のあるゲルではなかった。食塩を3%加えた塩すり身はpH5以上でかまぼこゲルを形成し、破断強度はpH7付近で最大であった。

2. これらの加熱ゲルの弾力の強さとすり身及び加熱ゲルの保水性の高さは

概ね対応していた。

3. すり身に食塩を加えるとかまぼこの破断強度は増加し、3%食塩付近で最大となり、6%以上では低下した。塩すり身及び加熱ゲルの保水性の強さと破断強度の大きさは概ね対応していた。

4. 食塩濃度が同じ3%でも弾力の弱いかまぼこは強いかまぼこより塩味が強かった。これは弾力の弱いかまぼこの中に” free” の水が多く存在することに由来すると考えられた。

## 第IV章 加工温度条件と かまぼこの保水性

塩ずりしたすり身は加熱されてかまぼこに仕上がる。すり身の加熱は実際のかまぼこ製造では焙焼、蒸煮、煮熟、油焔あるいは高温高圧加熱いわゆるレトルト加熱など様々な方法によってなされている。清水は<sup>1,2)</sup>塩ずり身を放置すると坐って凝膠を形成しこれを加熱すると著しく足の強いかまぼこになること、塩ずり身を急速に加熱すると足の強いかまぼこになるが、徐々に温度を上げながら加熱したり加熱途中の温度に放置すると魚種によっては戻りを起こして著しく足が低下することを見いだした。すなわち、かまぼこの足の強さは加熱温度と加熱速度の条件によって決定される。<sup>121)</sup>志水ら<sup>128)</sup>はかまぼこの足は30°Cから40°Cの坐り温度領域と50°Cから70°Cの戻り温度領域の通過速度すなわち加熱履歴によって決まるが、その挙動は魚種によって異なり大きく4のタイプに分類できることを報告している。上述のようにすり身及びかまぼこの水の状態すなわち保水性はかまぼこの弾力と密接な関係を有している。そこで、かまぼこ加工における温度条件がかまぼこの保水性に与える影響について調べる必要があると考えた。しかし、すり身の加熱条件は非常に多岐にわたるので、本章では塩ずりと加熱における温度と時間についてモデル条件を設定し、その条件下で塩ずり身がゲル化する際に水の状態がどのように変化するかについて調べることにした。なお、坐りは塩ずり身を約40°C以下の比較的低温で加熱する時に起きるすり身のゲル化現象であるが、80°C以上の比較的高温の加熱とは区別して検討を行なった。



## 第1節 塩ずり及び加熱における温度条件とかまぼこの保水性

塩ずりによって魚肉から溶出した塩溶性タンパク質がかまぼこの弾力のあるゲル構造を形成するので、塩ずりの温度と時間はかまぼこの品質を決定する重要な要因である。そこで、スケトウダラすり身に食塩を加えて、3℃の低温と15℃の高温で塩ずりを行ない、塩ずりの温度及び時間がすり身とかまぼこの水の状態に及ぼす影響を調べた。さらに、塩すり身を90℃と高温の120℃で加熱して、加熱温度及び時間とかまぼこの水の状態との関係を調べた。また、これらの条件で調製したかまぼこの弾力と水の状態との間の相関関係についても検討した。

### 4.1.1. 実験方法

塩すり身の調製 スケトウダラ無塩冷凍すり身（日本水産，特級，水分76.2%，pH6.87）を室温で解凍したもの72.5部に水25部を加えて5分間予備らい潰し，さらに食塩2.5部を加えて3℃または15℃で10，30，60分間らい潰（塩ずり）して塩すり身とした。この場合の解凍すり身，25%加水すり身，塩すり身を試験に供した。

かまぼこの調製 得られた塩すり身を塩化ビニリデンケーシングに詰めて，90℃で10，25，40分間，または120℃で5，10，25，40分間加熱したのち冷却し，得られたケーシング詰かまぼこを試験に供した。

すり身及びかまぼこの水の状態 第II章，第3節，2.3.1.の加圧法によりすり身及びかまぼこの水をI<sub>p</sub>とII<sub>p</sub>+III<sub>p</sub>に区分けし，I<sub>p</sub>はI<sub>p</sub>-AとII<sub>p</sub>-Bに区分けした。

かまぼこの弾力測定 第I章，第1節，1.1.1.の方法によりテクスチュロメータを用いてかまぼこの破断強度をハードネス（T.U.）として求めた。

#### 4.1.2. 実験結果及び考察

加水及び加熱によるすり身の水の状態変化 スケトウダラ冷凍すり身を解凍して加水したものの水の状態は第三章で述べたが、解凍したすり身、それに水を加えたすり身とそれを加熱したものの水の状態については調べていなかった。塩すり前の段階のこれらのすり身の水の状態を調べておくことが必要と考えて検討を実施し、結果をTable 4-1に示した。

Table 4-1. Amounts of types Ip and IIp plus IIp waters in thawed, water-added, and heated surimi.

Types of water	Amount of water : wet basis <sup>*1</sup> /dry basis <sup>*2</sup>		
	Thawed	With water added	Heated
Ip	50.1/210.5	60.6/342.4	63.0/355.9
IIp + IIIp	26.1/109.7	21.7/122.6	19.2/108.5
Ip + IIp + IIIp <sup>*3</sup>	76.2/320.2	82.3/465.0	82.2/464.4

\*1 Amount of water (g) per 100 g of wet surimi.

\*2 Amount of water (g) per 100 g of solid in surimi.

\*3 Ip+IIp+IIIp means total water contents in the respective surimi.

この実験ではすり身の水をIpとIIp+IIIpの2つに分けて水の挙動を検討した。解凍すり身の全水分は78.2%で、このうち50.1%はIpであり、残りの26.1%はIIp+IIIpであった。この解凍すり身75部に25部加水したすり身では全水分は82.3%になり、Ipは60.6%に増加し、IIp+IIIpは相対的に21.7%に低下した。これをすり身の中の固型分100g当りについて比較すると、加水によってすり身のIpが210.5gから342.4gと著しく増加したのに対して、IIp+IIIpは大きく変化しなかったことが分かった。このことは、すり身に加えた水の多くは束縛度の弱いIpとして存在し、束縛度の強いIIp+IIIpの量にはほとんど影響しないことを示している。この加水すり身を90℃40分間加熱するとIpは60.6%から63.0%にやや増加した。IIp+IIIpは21.7%から19.2%とやや減少した。IIIpは束縛度の非常に強い水でありその量は変化し難いので、加熱によりIpとIIpの水の状態が影響を受けたものと考えられる。この加水すり身の水の状態の加熱による変化は、第三章のFig.3-1の(1)及び(2)のpH7.0付

近のすり身の水の状態と概ね対応するものである。

塩すり温度条件とすり身及びかまぼこの水の状態 加水すり身に2.5%食塩を加えて3℃及び15℃で塩すりし、塩すり身の水の状態を調べた結果をFig.4-1に示す。

塩すりによってタンパク質が水和し、I pが減少してII p+III pが増加したが、III pの量は変化し難いので、I pが減少した分だけII pが増加したものと推定される。3℃の塩すりでは加水したすり身AのI pは塩すり10分間（塩すり身B）から30分間（塩すり身C）まで減少し、60分間（塩すり身D）ではやや増加したのに対し、15℃での塩すりではI pは塩すり10分間（塩すり身E）で大き

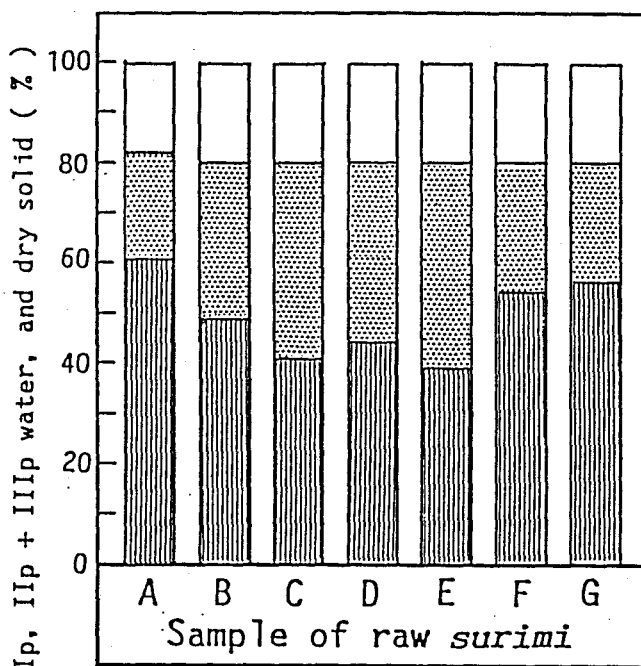


Fig. 4-1. Changes in the states of water (Ip and IIp+IIIp) in raw surimi during salt-grinding under different temperatures and periods.

Frozen surimi was thawed and 25% of water was added (Surimi A), and was ground with 2.5% of NaCl either at 3℃ for 10, 30 and 60 min (Surimi B, C and D) or at 15℃ for 10, 30 and 60 min (Surimi E, F and G).

▨: Type Ip water, ▤: Type IIp+IIIp water, □: Dry solid in surimi

く減少したが、30分間（塩すり身F）では大きく増加し、60分間（塩すり身G）でもなお増加の傾向を示した。すり身に食塩を加えて塩すりするとタンパク質の水和により保水性が高まるが、塩すり中にタンパク質の変性も進みやすい。15℃の高温での塩すりでは一旦減少したI<sub>p</sub>が塩すり時間の延長と共に著しく増加して保水性が低下した。高温での塩すりでは短時間でタンパク質の水和が進むが、時間が少しでも延びると保水性が低下する危険性があり塩すり時間の設定は難しい。低温で時間をかけて塩溶性タンパク質を溶出させるのがより安全な方法であろう。

Fig.4-2はFig.4-1のAの加水すり身及びB-Gの塩すり身を90℃、40分間加熱して得たかまぼこの水をI<sub>p</sub>とII<sub>p</sub>+III<sub>p</sub>に区分けし、I<sub>p</sub>はさらにI<sub>p</sub>-AとII<sub>p</sub>-Bに区分けしたものである。

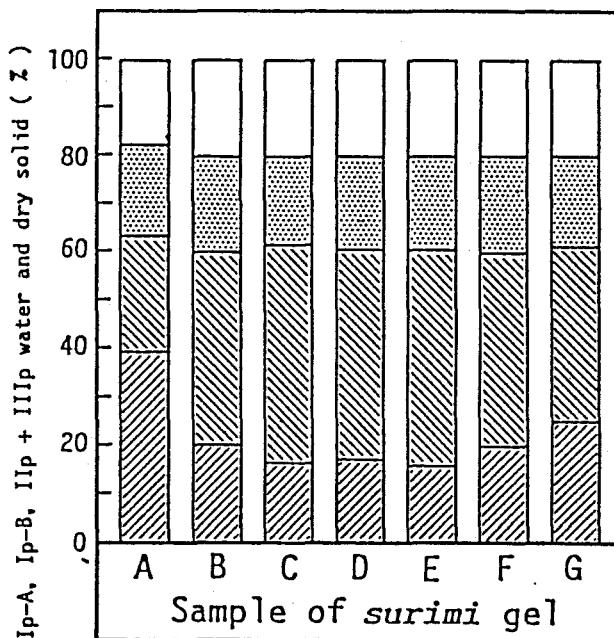


Fig. 4-2. Amounts of Ip-A, Ip-B, and IIp plus IIip in surimi gels.

The same samples of raw surimi, A-G, as shown in Fig. 4-1. were heated to gels at 90℃ for 40 min.

▨: Type Ip-A water, ▩: Type Ip-B water, ▤: Type IIp+IIip water, □: Dry solid in surimi

塩ずりをせずに加熱した加水すり身のゲルAではI<sub>p</sub>-Aが多くI<sub>p</sub>-Bが少ないが、3°Cで塩ずりしたかまぼこは10分、30分と塩ずり時間とが長くなるにつれてI<sub>p</sub>-Aが減少し、60分ではやや増加した。15°Cで塩ずりしたかまぼこは塩ずり10分間ではI<sub>p</sub>-Aが少ないが、30分、60分と塩ずり時間が延長するとI<sub>p</sub>-Aが増加してかまぼこの保水性は低下した。これらのかまぼこのI<sub>p</sub>-Aの量的な関係はFig.4-1の加熱前のすり身のI<sub>p</sub>の関係とよく対応している。従って、保水性の高いかまぼこを製造するための条件の1つとして、すり身のタンパク質を十分に水和させ得るような塩ずり温度と時間を設定することが大切である。

塩すり身の加熱条件とかまぼこの保水性 塩すり身を急速に加熱して戻りの温度帯を速く通過させるように加熱するとかまぼこの足が強くなる。<sup>121)</sup> 120°Cの高温加圧加熱であつてもかまぼこの中心温度が80°C付近で加熱を終了すれば強い弾力のかまぼこが得られ、中心温度110-120°Cまで加熱すると弾力は低下することが認められている。<sup>122)</sup> 前章、第3節の実験結果から保水性と弾力の間には明瞭な対応関係が見出されている。塩すり身の加熱条件がかまぼこの弾力に対すると同様に保水性に対しても影響することが分かれば、かまぼこからの遊離水抑制対策に手がかりが得られるものと考えて検討を行なった。Fig.4-3は3°Cで30分間塩ずりした塩すり身を90°Cまたは120°Cで加熱したときの加熱温度と加熱時間がかまぼこの水の状態に及ぼす影響を調べた結果である。

90°Cで10分(H)、25分(I)、40分(J)と120°Cで5分(K)、10分(L)、25分(M)、40分(N)のいずれの条件で加熱した場合もかまぼこのI<sub>p</sub>は増加して60%前後で大体同じレベルとなった。塩ずりによって一旦減少したI<sub>p</sub>が変性の際に加熱によるタンパク質保水機構が損なわれたことによって増加した<sup>24,58,100,115)</sup>ものであろう。しかし、I<sub>p</sub>-Aは加熱時間が短ければ少なく加熱時間が長ければ多かつた。すなわち、I<sub>p</sub>-Aは加熱時間と共に増加しI<sub>p</sub>-Bはこれと反対に減少した。120°Cで5、10分間加熱したかまぼこのI<sub>p</sub>-Aの量は90°Cで10分間加熱したかまぼこのそれより少なかったが、25、

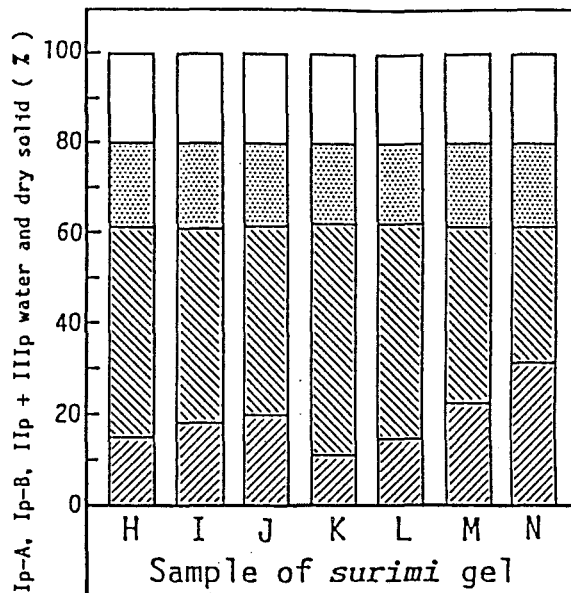


Fig. 4-3. Effects of the heating condition on amounts of Ip-A, Ip-B, and IIp plus IIIp in surimi gels.

The salt-ground surimi (surimi C in Fig. 4-1.) was heated either at 90°C for 10, 25 and 40 min (surimi gel H, I and J) or at 120°C for 5, 10, 25 and 40 min (surimi gel K, L, M and N).

▨: Ip-A water, ▩: Ip-B water, ▤: IIp+IIIp water, □: Dry solid

40分間加熱ではIp-Aは著しく増加し、それに伴うIp-Bの減少が見られた。90°C、120°Cいずれの加熱条件でも、加熱時間が長くなるとかまぼこの保水性が低下したが、120°Cでは加熱時間が5-10分と短いとかまぼこの保水性の高いことが示された。

かまぼこの水の存在状態と弾力との関係 かまぼこはその組織の中に多量の水を保持するタンパク質ゲルで、水の多くはIpによって占められている。したがって、IpすなわちIp-AとIp-Bの存在状態はかまぼこの保水性のみならず弾力とも関係が深いと考えられる。Table 4-2はFig.4-2とFig.4-3のかまぼこについてIp-A、Ip-Bの量と破断強度の測定値をまとめたものである。破断強度が高いかまぼこはIp-Aが少なくIp-Bが多く、破断強度が低いかまぼこはIp-Aが多くIp-Bが少なかった。特に90°C加熱に比べて120°Cの高温加

Table 4-2. Relations between amounts of Ip-A and Ip-B waters and the gel strength of gels prepared under different conditions

Sample	Grinding		Heating		Amount of water		Gel strength
	Temp. (°C)	Time (min)	Temp. (°C)	Time (min)	Ip-A (%)	Ip-B (%)	Hardness (T.U.)
B	3	10	90	40	20.2	40.3	0.75
C	3	30	90	40	16.6	44.8	1.11
D	3	60	90	40	17.0	44.0	1.11
E	15	10	90	40	16.2	44.8	1.12
F	15	30	90	40	20.3	39.9	0.63
G	15	60	90	40	25.3	35.9	0.50
H	3	30	90	10	15.2	45.3	1.25
I	3	30	90	25	17.7	43.0	1.17
J	3	30	90	40	19.1	42.1	1.11
K	3	30	120	5	10.6	50.9	1.36
L	3	30	120	10	13.7	47.9	1.36
M	3	30	120	25	22.0	38.8	0.36
N	3	30	120	40	30.8	30.2	0.20

Refer to samples B - G in Fig. 4-2 and H - N in Fig. 4-3. The coefficient of correlation between Ip-A water and hardness (T.U.) is -0.921 and also between Ip-B water and hardness (T.U.) is 0.927.

熱では5-10分間の短時間加熱ではゲルの破断強度は高く、Ip-Aが少なく、Ip-Bが多かったが、25、40分間と加熱時間が延長すると破断強度は著しく低下し、Ip-AはIp-Bとほぼ同量まで増加した。そして、Ip-A、Ip-Bとかまぼこの破断強度の相関関係を調べたところ、Ip-Aと破断強度の間には高い負の相関が、Ip-Bと破断強度の間には高い正の相関が確認された。

#### 4.1.3. 要 約

3°Cと15°Cでそれぞれ塩ずりしたすり身を90°Cで加熱して、塩ずり温度及び時間がかまぼこの保水性に及ぼす影響を調べると共に、3°Cで塩ずりしたすり身を90°Cと120°Cでそれぞれ加熱して加熱温度及び時間とかまぼこの保水性の関係を検討した。

1. 3°Cで塩ずりすると、かまぼこの保水性は塩ずり時間とともに高くなったが、60分まで時間を延長するとやや低下の傾向が見られた。
2. 15°Cで塩ずりすると、かまぼこの保水性は短時間の塩ずりで高かったが、30分以上時間を延長すると明らかに低下した。
3. 塩ずり身を90°Cで10-40分間加熱すると加熱時間が長くなる程かまぼこの

保水性は低くなった。

4. 塩すり身を120℃で5-40分間加熱すると、5-10分間加熱では90℃加熱より保水性の高いかまぼこが得られたが、加熱時間が延長すると90℃加熱より保水性が低下した。

5. 塩ずりと加熱の温度と時間を変えて調製したかまぼこの弾力と保水性の間には高い正の相関が存在した。

## 第2節 塩すり身の坐りとかまぼこの保水性

第I章、第2節で真空包装かまぼこ保存中の遊離水と弾力変化に及ぼす製造条件の影響を調べた中で、塩すり身を坐らせてから加熱したかまぼこは、坐らせずに直ちに加熱したかまぼこより弾力は強いが保存中の遊離水の発生量が多かった。

一般に弾力の強いかまぼこは圧出水分が少なく、<sup>6)</sup> また塩すり身を坐らせてから加熱したかまぼこは弾力が強く、坐らせずに加熱したものより束縛された水が多く保水性が高いと考えられている。<sup>9-14)</sup> したがって、坐らせたかまぼこが坐らせないかまぼこより保存中の遊離水が多い現象は従来知見と一致しないように思われる。

そこで、スケトウダラの塩すり身を種々の温度及び時間坐らせてから加熱してかまぼこにする一連の工程で、塩すり身、坐りゲル、加熱ゲルの中に存在する水、特に束縛度の比較的弱い水がどのような挙動を示すかについて検討を加えた。

### 4.2.1. 実験方法

**試料の調製** スケトウダラ無塩冷凍すり身（日本水産，特級，水分74.5%，pH6.85）を用い，Fig.4-4に示した操作により，塩すり身，坐りすり身（坐りゲル），加熱ゲル（かまぼこ）を調製して分析に供した。



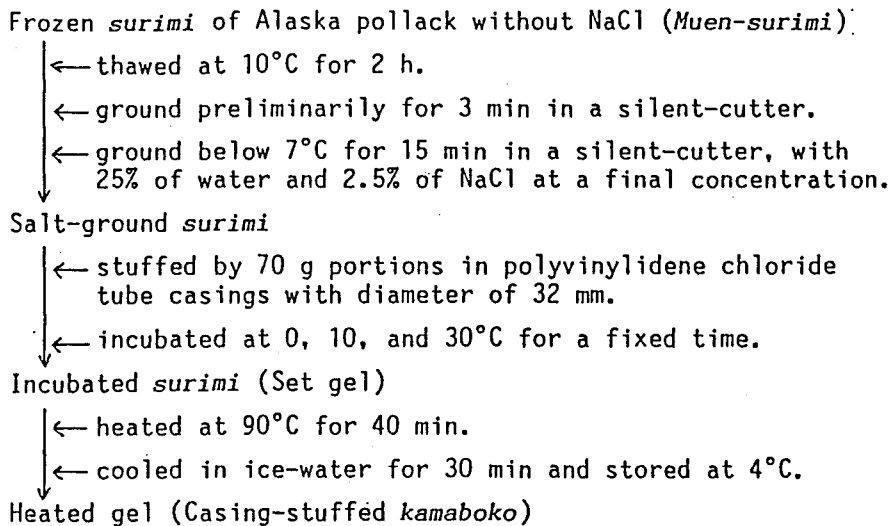


Fig. 4-4. Procedure for preparing salt-ground *surimi*, incubated *surimi* (set gel), and their heated gels.

坐りゲル及びかまぼこの弾力測定 第I章, 第1節, 1.1.1.の方法によりテクスチュロメータを用いてかまぼこの破断強度をハードネス (T.U.) として求めた。

真空包装かまぼこの遊離水分の測定 ケーシング詰かまぼこのケーシングを剥ぎ取り, 3mmの厚さの輪切りにした切片について, 第I章, 第1節, 1.1.1.の方法により真空包装かまぼこにし, 保存中の遊離水分を測定した。

吸出水分の測定 塩すり身, 坐りゲル及び加熱ゲルからろ紙への吸出水分を測定するために, Fig.4-5に示すプラスチック製で中央部に円形の凹みをする角板を用意した。凹みの部分に試料として直径2cm, 厚さ3mm, 重さ約1gの加熱ゲル切片を入れ, 角板全体をポリ塩化ビニリデン・ポリプロピレンラミネート袋 (18×16cm, 角型) に入れた。試料の上にもろ紙 (東洋ろ紙No.2) 1枚を乗せて, 真空包装機 (古川製作所) により, 約10mmHgの減圧で真空包装した。一定時間経過後に吸い出された円または楕円状に展開した水分の輪をトレースした。直ちに包装から角板を取り出して凹みの中に入れた試料を秤量し, 重量の減少からろ紙に吸い出された吸出水分W (mg) を測定した。

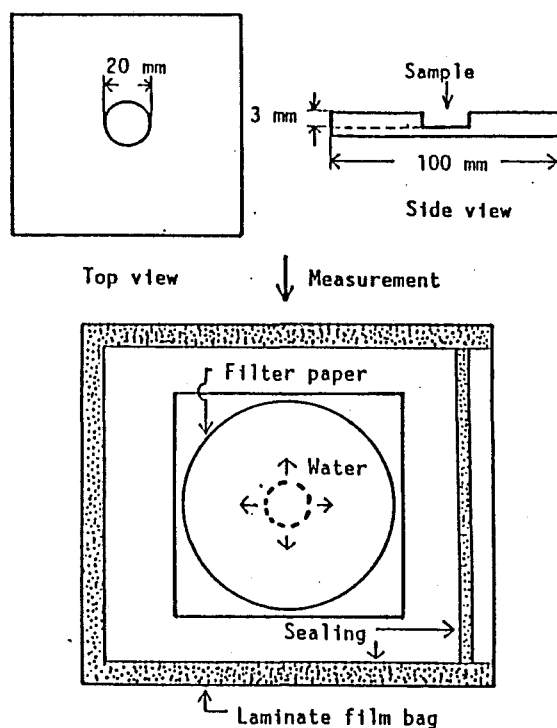


Fig. 4-5. Apparatus for measuring absorbable water contents from the salt-ground *surimi*, the incubated *surimi* and their heated gels.

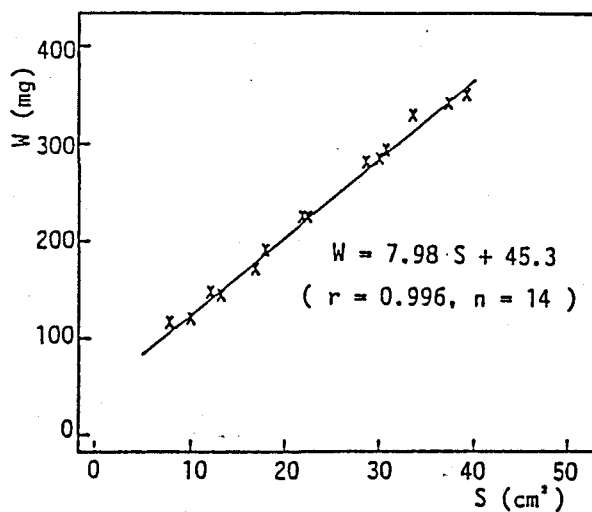


Fig. 4-6. correlation between area and amount of water absorbed into filter paper.

トレースした水分の広がり面積  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) と  $W$  の関係をプロットすると Fig.4-6 に示すように高い一次相関があり、関係式は  $W=7.98S+45.3$  ( $r=0.996$ ,  $n=14$ ) となった。この関係式を用いれば、試料の重量を直接測定しなくても、 $S$  を測定すれば  $W$  は近似的に求めることが出来る。この方法により、塩すり身、坐りゲル、加熱ゲルの試料を真空包装して  $0^\circ\text{C}$  に保存し、ろ紙への吸出水分を求めた。

すり身及びかまぼこの水の区分け 第 II 章、第 3 節、2.3.1. の加圧法により、塩すり身、坐りゲル、加熱ゲルの中の水を束縛度の弱い順に I p-A, I p-B, II p+III p の 3 つの状態に区分けした。

坐りゲル及びかまぼこの表面の蛍光強度測定 氷冷した試料の坐りゲル及び加熱ゲルを  $1\text{mm}$  の厚さに切り、氷冷した  $0.04\%$  1-アニリノ-8-ナフタレンスルホン酸ナトリウム (ANS, 東京化成工業) 溶液に浸した。10 分間経過後、ゲルを石英組み立てセル (透光長  $1\text{mm}$ ) に入れた。対照試料としての無塩すり身と塩すり身は切片に出来ないので、直接石英組み立てセルに取り  $0.04\%$  ANS 溶液に浸し、氷冷下で 10 分間経過させた。これらについて丹羽ら<sup>115)</sup> の方法に準じて蛍光光度計 (島津 RF-500LCA,  $0.04\%$  ANS メタノール溶液の蛍光強度をフルスケールの  $10\%$  に設定) を用いて、試料表面の相対蛍光強度を励起波長  $365\text{nm}$ , 蛍光波長  $470\text{nm}$  にて測定した。

#### 4.2.2. 実験結果及び考察

坐りゲル及びかまぼこの弾力 Fig.4-7 は塩すり身を  $0, 10, 30^\circ\text{C}$  に一定時間保持した坐りゲルと、それらを  $90^\circ\text{C}$  で 40 分間加熱して得たかまぼこのハードネスの変化である。

$0^\circ\text{C}$  では 5 時間までは塩すり身のハードネスの変化はほとんど無かったが、かまぼこのハードネスは 0 時間より 5 時間が僅かに高かった。10 時間では塩すり身は極く僅かに坐っただけであったが、加熱ゲルのハードネスはかなり増加した。20 時間では坐りゲルは指で容易にほぐれる程度であったが、加熱ゲルのハードネスは大きく増加した。 $10^\circ\text{C}$  では塩すり身は 1 時間以後時間と共に

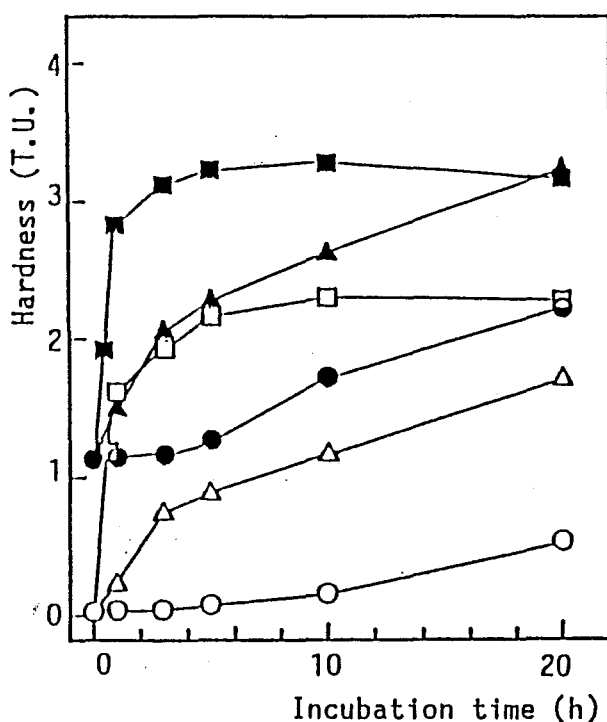


Fig. 4-7. Effect of incubation on the hardness of salt-ground surimi and their heated gels.

Salt-ground surimi incubated at 0°C (○), 10°C (△) and 30°C (□), and their heated gels at 90°C for 40 min after incubation at 0°C (●), 10°C (▲) and 30°C (■) were prepared by the procedure shown in Fig. 4-4.

坐り，3-5時間では明らかに坐りゲルとなり，時間の延長に伴ってコンニャク様ゲルとなった。これらのかまぼこゲルのハードネスは坐らせた時間が長い程著しく増加した。30°Cでは塩すり身は0.5-1時間の坐りで著しく増加し，5-10時間で極大となり，20時間ではやや減少し始めていた。

真空包装かまぼこの遊離水分 第I章，第2節において，スケトウダラの塩すり身を5°Cで20時間坐らせた後90°Cで40分間加熱して得たかまぼこは坐らせずに直ちに加熱したかまぼこより，真空包装して保存する間の遊離水の発生量が多いことを認めた。しかし，その際に坐りの温度と時間などについて検討はしなかった。今回は坐りがかまぼこの保水性に与える影響をより詳細に調べる目的で，塩すり身を0，10，30°Cで種々の時間坐らせた後90°Cで40分間加熱したかまぼこを調製した。Table 4-3はこれらのかまぼこを3mmの厚さ

Table 4-3. Change in amounts of released water from vacuum-packed kamaboko during storage

Kamaboko		Periods of storage (days) and released water (%)				
Incubation temp. (°C) and time (h)						
		0(time)	10(days)	20(days)	30(days)	40(days)
0(°C)	0(h)	0.9(%)	9.5(%)	10.3(%)	10.7(%)	10.8(%)
	3	0.8	10.5	10.5	10.7	11.0
	5	1.2	10.9	11.4	11.8	11.8
	10	1.2	11.8	12.0	12.2	13.0
	20	1.6	12.2	12.5	13.4	13.7
10	1	1.2	10.9	11.5	11.8	11.7
	3	1.4	11.5	12.0	12.8	13.2
	5	1.2	11.7	12.5	13.1	13.3
	10	1.5	12.0	12.5	13.4	13.5
	20	1.9	13.0	13.8	14.2	14.6
30	0.5	1.3	11.2	11.7	12.8	13.3
	1	1.3	11.0	12.6	12.9	13.6
	3	1.4	11.4	12.7	13.1	13.8
	5	1.4	11.2	12.6	13.4	13.8
	10	1.6	11.5	12.9	14.0	14.6
	20	1.5	12.0	13.1	14.5	14.9

に輪切りにして真空包装し、4°Cに40分間保存したときの遊離水発生量を示している。

0°Cの0時間は塩すり身を坐らせずに直ちに加熱した対照区のかまぼこである。また、保存0日目は真空包装する前の厚さ3mmのかまぼこ切片の表面の遊離水分を示している。個々の差は小さいが、全体的に見て対照区に比較して坐らせたかまぼこの方が遊離水が多かった。10-40日目は真空包装で保存した時の遊離水分であるが、これらについても概して坐らせたかまぼこは遊離水が多かった。0°Cに塩すり身を保存しても、5時間以上ではかまぼこにした時の遊離水はやや多く、10時間あるいは20時間では明らかに遊離水が多かった。10°Cでは1時間坐らせるとかまぼこの遊離水はやや多く、20時間では最も多かった。30°Cでは0.5時間で遊離水は明らかに多かったが、坐り時間が延びても遊離水の量の差は小さかった。しかし、いずれにしても坐らせたかまぼこで遊離水の発生が多いことは今回も確認された。

すり身及びかまぼこからの吸出水分 坐らせたかまぼこで遊離水が多い現象は塩すり身が坐る際のタンパク質と水の相互作用に関係があるものと考えられる。塩すり身のような時間と共に物性が変化する試料の中の水の挙動を知るためには、短時間かつ簡易に測定する系を組み立てる必要がある。第II章、第4節でかまぼこ切片を吸水紙に挟んで真空包装すると、かまぼこの水の一部は比較的短時間に吸出されることを述べた。これを参考にして実験方法に記したような吸出法によるすり身やかまぼこからの遊離水分の測定法を新たに考案した。この方法の利点は、すり身のように僅かに圧力を加えるだけでろ紙上に拡がりかつ付着して水分が測定し難い試料であっても、水分だけがろ紙に吸い出されることである。また、系全体を外から透視できるので、試料を包装から取り出さなくても、ろ紙上に展開した水をトレースすることにより遊離水分を測定することができ、さらに測定操作中に水分が揮発損失することもない。

塩すり身を、0, 10, 30°Cに所定時間保持した坐りゲルとそれらを90°Cで40分間加熱したかまぼこについて、この方法により遊離水分のろ紙への吸出挙動を比較した。塩すり身、坐りゲル、かまぼこ共に測定中の温度による物性変化をできるだけ抑制するために、水分の吸出操作は0°Cの恒温槽中で行なった。吸出水分の測定は吸出時間20, 50, 100分間について行なったが、吸出時間と吸出水分との量的関係は20, 50, 100分間で同様であったので、吸出時間20分における結果をFig.4-8に示した。

対照区の坐らせない塩すり身に比較して、0, 10, 30°Cで所定時間坐らせた塩すり身の吸出水分は全体的に見て多く、温度が高く時間が長いほど多い傾向が認められた。すなわち、塩すり身を0°Cに保持した場合、3時間までは吸出水分は対照区とほぼ同じレベルであったが、5時間以上では増加し、20時間では特に多かった。10°Cでは吸出水分は1時間以上で対照区より多くなり、特に10時間以上で多かった。30°Cでは0.5時間でも吸出水分は多く、1時間以上で特に増加した。スケトウダラは坐りやすい魚種であり、<sup>122)</sup> Fig.4-7に示したように低温の0°Cでも徐々に変化し、5時間以上では塩すり身のハードネ

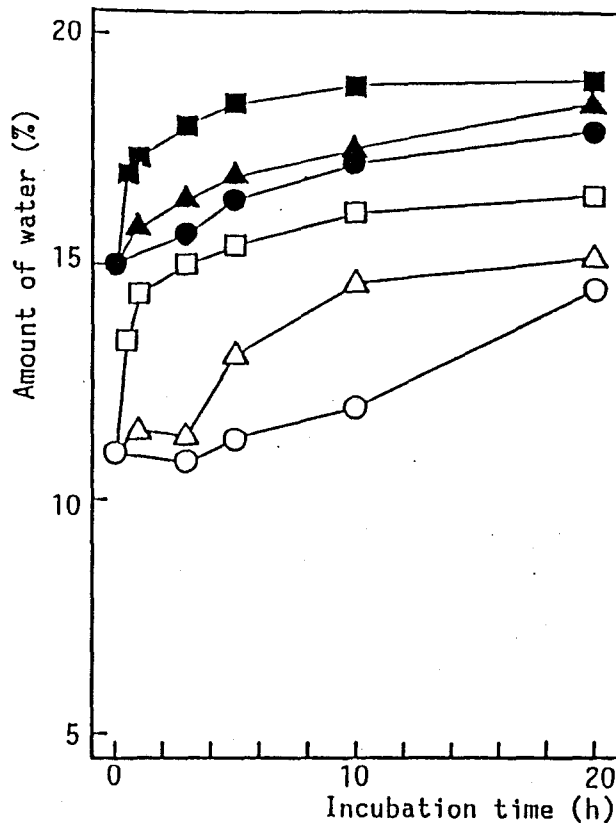


Fig. 4-8. Effect of incubation on amounts of absorbable water from salt-ground *surimi* and their heated gels. Refer to samples and symbols in Fig. 4-7.

スが増加したが、吸出水分の増加もこれに伴っていた。10℃、30℃と温度が高くなると、この現象はより短時間で顕著であった。

一方、90℃、40分間加熱したかまぼこゲルについて見ると、全体的に吸出水分は塩すり身や坐りゲルより多かった。これは加熱によってすり身の中に“free”の水が増加して、遊離しやすくなったことによると考えられる。また、塩すり身や低温に短時間保持した塩すり身の加熱による吸出水分の増加の方が、高温あるいは長時間の坐りゲルのそれより相対的に大きかった。その結果、加熱後は加熱前の塩すり身や坐りゲルで見られた吸出水分の顕著な差は縮小された。しかし、塩すり身を坐らせず直ちに加熱したゲルより、坐らせてから加熱したゲルの方が吸出水分が多いという全体的な関係は失われていなかった。Table 4-3で塩すり身を坐らせた後90℃で加熱して得たかまぼ

こを真空包装して保存すると、坐らせずに加熱したかまぼこより遊離水の発生が多かったことも、これらの吸出水分の挙動と関係が深いと考えられる。

坐りによる塩すり身とかまぼこの水の状態変化 上記の吸出水分測定結果から、すり身が坐ると水の存在状態が変化するものと思われた。そこで、圧出法により塩すり身、坐りゲル及びかまぼこの中の水をI<sub>p</sub>とII<sub>p</sub>+III<sub>p</sub>に区分けし、I<sub>p</sub>は更にI<sub>p</sub>-AとI<sub>p</sub>-Bの水に分けた。その結果は取りまとめて、Fig.4-9に示した。

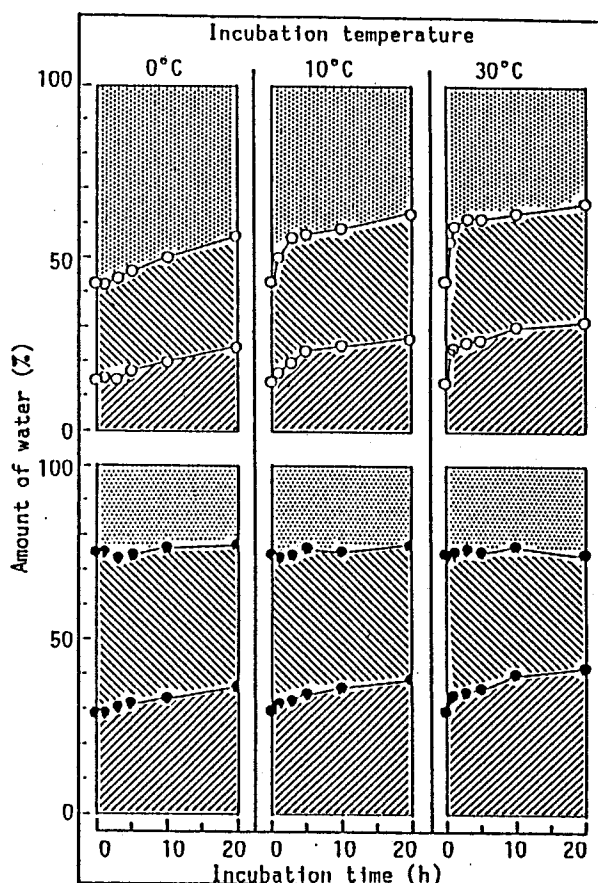


Fig. 4-9. Changes in existing states of water in salt-ground surimi during incubation and subsequent heating at 90°C.

The salt-ground surimi was incubated at 0°C (left side), 10°C (center), and 30°C (right side) and then heated at 90°C for 40 min. Upper three plates represent incubated surimi (O) and lower three do heated gels (●).

▨: I<sub>p</sub>-A water, ▩: I<sub>p</sub>-B water, ▤: I<sub>IIp</sub>+I<sub>IIp</sub> water



縦軸は塩すり身の全水分を100とした時のI p-A, I p-B, II p+III pの占める割合であり, 横軸は塩すり身を坐らせた時間である。図は左より0°C, 10°C, 30°Cで塩すり身を坐らせた時の水の状態の変化を示しており, 上は坐らせた塩すり身, 下はそれらを90°C, 40分間加熱したかまぼこの場合である。0°Cの低温に塩すり身を保持しても, 徐々にではあるがI p-Aは増加した。I p-Bはほとんど変化しなかったが, I p-Aが増加した分だけII p+III pが減少した。

これらを加熱したかまぼこではI p-Aがやや増加し, II p+III pが一定レベルまで減少してI p-Bが増加した。10°Cや30°Cでは塩すり身のI p-Aの増加はより短時間に起き, 特に30°Cでは0.5時間で水の状態に大きな変化が生じた。これらを90°Cで加熱したかまぼこではI p-Aが増加し, II p+III pが一定レベルまで減少した。I p-Bは短時間の坐りで増加したが, 30°Cで20時間のような高温長時間坐りでは90°C加熱前後の差はほとんど認められなかった。なお, "free"の水のI p-Aは, 坐りゲル程の差はないものの, 塩すり身を坐らせずに加熱したものより坐らせた後加熱したものの方が多く, このことが坐らせたかまぼこが保存中に水を遊離しやすい原因となっていると考えられる。

すり身の表面疎水性の坐りと加熱による変化 魚肉は食塩を加えてすり潰すと, 筋原繊維が溶解して粘稠な糊状の塩すり身となり, これを放置するとやや透明感のあるコンニャク状の坐りゲルになり, 60°C以上の加熱によって透明感の失われた加熱ゲルのかまぼこになる。この様にして作ったかまぼこは, 通常は塩すり身を坐らせずに加熱したかまぼこより著しく強い弾力を有する。<sup>2,6)</sup> この魚肉からかまぼこに至るまでの魚肉タンパク質の網状構造の形成については電子顕微鏡で詳細に調べられている。<sup>123)</sup> そして, 塩すり身が坐る過程で徐々に形成される緻密な網状構造の中に水は封じ込まれるため, 坐らせてから加熱して得られるかまぼこは高い保水性を有すると考えられている。<sup>9-14)</sup> しかし, 今回の検討では塩すり身が坐るとゲル中に遊離しやすい水が増加し, これを加熱して得たかまぼこは坐らせずに加熱したかまぼこより弾力は強いが水を遊離しやすかった。魚肉すり身が坐る過程でタンパク質-水の系で起きる大きな変化は, タンパク質内部の疎水性残基の分子表面

への露出により疎水性相互作用（疎水結合）が増加して網状構造の形成に寄与することであるといわれている。<sup>11, 124-128)</sup> そうであれば、この疎水結合の増加は坐りゲル及びその加熱ゲルのかまぼこの水の状態変化と対応していることが考えられる。

丹羽ら<sup>115)</sup>はANSがタンパク質の疎水領域に結合すると相対蛍光強度が増加する性質を利用し、スケトウダラすり身に食塩、ショ糖と共にANSをねり込み、0℃から80℃まで一定速度で昇温後冷却して、その間の蛍光強度を測定することにより、すり身ゲルの表面疎水性の変化を調べている。そこで、塩ずり前のすり身、塩すり身、10℃及び30℃での坐りゲルとそれらの90℃加熱ゲルについて、この方法に準じてゲル表面の相対蛍光強度を測定した。ただし、ANSをすり身にねり込むことはせずに、すり身やゲルを調製してからこれをANS水溶液で処理するようにした。

その結果をFig.4-10に示した。蛍光強度は塩ずり前のすり身で最も低く、塩ずりすると増加した。凝集していたタンパク質が食塩を加えることによって溶解し、ほぐれたことによるものであろう。丹羽ら<sup>129)</sup>はスケトウダラを含む数種のアクトミオシンけん濁液のANSによる蛍光強度が塩化カリウムを加えることによって増加することを認めている。すり身とけん濁液の違いはあるが関係ある現象と思われる。塩すり身を10℃及び30℃で坐らせると、蛍光強度は時間と共にさらに増加し、30℃では10℃より短時間で増加した。

これらの蛍光強度の増加は坐りという比較的低温での熱処理による塩すり身のタンパク質における疎水結合の増加によるものと考えられる。この坐りに伴う蛍光強度の増加とFig.4-8におけるすり身の吸出水分及びFig.4-9におけるすり身のI<sub>p</sub>-Aの水の量的変化はほぼ対応していることが認められる。坐りによる比較的低温での熱処理によって、水は発達する強固な網状構造の中に封じ込まれてはいくが、タンパク質の疎水性残基が分子表面に露出することにより、水の一部はその影響から逃れて集合し、タンパク質に対する束縛度の弱い水として網状構造の中に存在するようになり、I<sub>p</sub>-Aが増加したものと思われる。

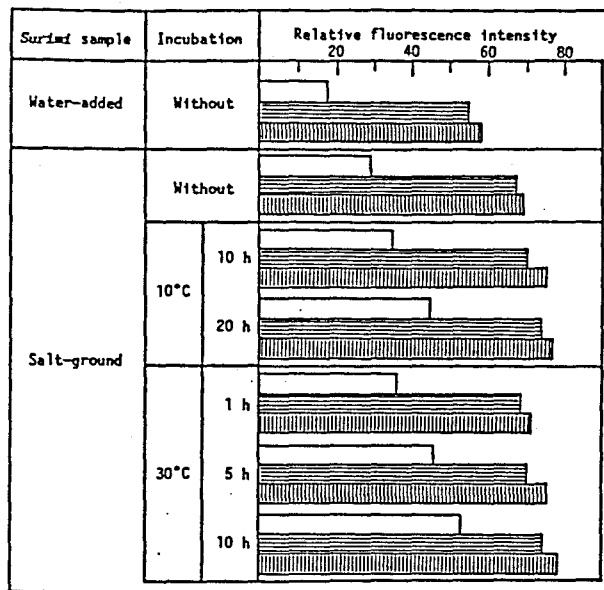


Fig. 4-10. Relative fluorescence intensity of non-salt-ground *surimi*, salt-ground *surimi* with or without incubation at 10°C or 30°C (□), and their heated gels at 90°C. for 20 min (▨) or 40 min (▩).

次にFig.4-10において塩すり身や坐りゲルを90°Cで加熱すると、すべて蛍光強度が増加し、20分より40分間加熱したものが蛍光強度の増加が大きかった。そして加熱後は坐りの強弱による蛍光強度の差はかなり小さくなったが、坐らせなかったものと坐らせたものの間には依然として有意の差が認められ、Fig.4-10の坐りゲルほどの差はないものの、加熱ゲルについても坐らせたものの方がI<sub>p</sub>-Aが多いことに対応していた。

これらのことから塩すり身が坐る過程におけるタンパク質の表面疎水性の変化が、坐らせたかまぼこが水を遊離しやすいことに寄与しているものと考えられる。しかし、Table 4-3やFig.4-8における坐らせたかまぼこと坐らせないかまぼこからの水の遊離量とかまぼこ断面の蛍光強度とが完全に対応している訳ではないので、表面疎水性の変化以外にすり身の加熱によって生じる塩結合やS-S結合<sup>130-135)</sup>など他の結合や、坐らせたかまぼこと坐らせないかまぼこのゲル組織の性質の違いなども水の遊離しやすさに関係があるかもしれない。

#### 4.2.3. 要 約

坐らせたかまぼこは坐らせないかまぼこより弾力が強く、保水性が高いとされて来た。<sup>9-14)</sup> しかし、第I章で真空包装かまぼこにおいては坐らせたかまぼこの方が遊離水の発生量が多かった。そこで、0、10、30℃で種々の時間坐らせたすり身とそれらのかまぼこについて検討を行なった。

1. 坐らせたかまぼこは坐らせないかまぼこより真空包装して保存する間の遊離水発生量が多いことが再確認され、特に強く坐らせたものにおいて著しいことが認められた。
2. 坐らせたすり身とそれを加熱したかまぼこを真空包装した時のろ紙への吸出水分量は坐らせなかったかまぼこより多かった。
3. 加圧法によりすり身とかまぼこの水の状態を調べると、坐りに伴ってすり身の中に束縛度の弱いI p-Aの水が増加し、束縛度の強いII p+III pが減少した。加熱してかまぼこにすると全体的にI p-Aが増加し、II p+III pが減少したが、なお坐らせたかまぼこの方がI p-Aが多かった。
4. すり身が坐るとタンパク質の表面疎水性は増加した。かまぼこでは坐りの影響は小さくなったが、坐らせたものの方が表面疎水性は高かった。坐りに伴ってタンパク質内部の疎水性残基が分子表面に露出するため水の一部がその影響から逃れて集合し、束縛度の弱い水となることが、坐らせたかまぼこで水が遊離しやすくなることの原因と考えられた。

### 第3節 総合考察

かまぼこの製造において、塩ずりは魚肉の塩溶性タンパク質を水和分散させる重要な工程である。今回モデル系により塩ずり温度と時間が塩すり身の水の状態、かまぼこの水の状態あるいは弾力に及ぼす影響を調べた結果、すり身に加えた水が塩ずりの際にタンパク質にどのように捉えられ、そのことが引き続く加熱工程でどのようにかまぼこの保水性や弾力に反映するかを明確にすることが出来た。

塩すり身を急速に加熱して中心温度を速く80℃付近まで上昇させると、かまぼこの弾力が強くなることが知られている。<sup>121)</sup> 今回行なった120℃での高温加圧加熱でも長時間(25-40分)加熱すると弾力や保水性は著しく低下したが、短時間(5-10分、中心温度80-100℃)の加熱では、90℃での加熱より弾力、保水性共に高いかまぼこが得られた。高温加圧加熱は中心温度120℃で4分間相当以上の加熱によるボツリヌス菌殺菌対策<sup>87)</sup>に利用するだけでなく、通常のかまぼこの加熱への応用も期待される。

従来、塩すり身を坐らせてから加熱するとかまぼこの弾力は強くなり、保水性も高まると考えられてきた。<sup>9-14)</sup> 今回の検討ではこの考え方に反する結果となった。この原因はいろいろと考えられるが、保水性の測定法にも問題がある。かまぼこの保水性の指標には岡田<sup>6)</sup>の方法による圧出水分が汎用される。この方法はかまぼこの切片を10kg/cm<sup>2</sup>、20秒間加圧した時に搾り出される圧出水分とかまぼこの弾力との間の相関性を見出して簡易法としたものであつて、かまぼこの水の状態を学理的に調べることを目的としたものではない。10kg/cm<sup>2</sup>、20秒間加圧ではI p-Aの中の一部だけが圧出されるだけであり、全部を圧出させるには時間がかかる。したがって、強く坐らせたかまぼこが遊離しやすい水を多く含んでいたとしても、強い弾力に妨げられて圧出するのに時間を要し、見掛け上の圧出水分は少ないという結果にもなり得る。要するに、かまぼこの中に遊離しやすい水が多いか少ないかということと、搾り出しやすいか否かということとは必ずしも一致しないのである。しかし、この10kg/cm<sup>2</sup>、20秒間加圧という特に根拠のない条件での圧出水分量がかまぼこの保水性の指標として長い間用いられてきたのである。

また、保水性という用語も広く用いられているが、必ずしも明確に定義されたものではない。<sup>52, 57, 181)</sup> かまぼこに限定しても、保水性の意味を水の存在状態の面すなわちタンパク質の網状構造の中で水がどのように束縛されているかという面から見る場合と、どれだけの量の水を加えた場合にかまぼこがゲルとしての保型性が保ち得るかという加工における加水量とゲル型成能からの見方とが存在している。かまぼこの原料魚やデンプンなどの副原料

の性質あるいは製品のテクスチャーや呈味，保存中の物性変化や変敗等の加工上の問題は水の状態となんらかの関係を有していることが多い．これらの問題を検討していくためには，保水性をかまぼこの中の水の存在状態の側面から見る必要があると考える．

## 第V章 包装かまぼこからの水の遊離

既に述べたように、魚肉を塩ずりして筋原繊維タンパク質を溶出分散させたのち加熱してゲル化させるかまぼこの製造工程において、加水量、pH、食塩濃度、塩ずり温度及び時間、坐り及び加熱の条件などが、すり身及びかまぼこの保水性に重要な影響を与えている。

かまぼこの中の多量の水はタンパク質の網状構造の中に取りこまれて動きを束縛されているため、通常はかまぼこの組織から外に流れ出すことはない。しかし、第I章で見られたように、かまぼこを真空包装して保存すると包装フィルムとの間に経時的に遊離水が発生するし、加圧すると一部分の水は圧出水として絞り出される。かまぼこの中には束縛度の異なる水の状態が存在し、包装かまぼこの遊離水はその発生量から見ると、加圧法によってIp-Aとして区分けされた束縛度の弱い“free”の水に由来していると考えられる。しかし、Ip-Aと遊離水との因果関係やかまぼこの加工法と遊離水の量との関係についてはなお明確でない部分があるので検討を加える必要があると考えた。

かまぼこの製造には特殊製品は別として一般にデンプンが副原料として使用されている。<sup>136)</sup> デンプンの主な使用目的は弱足魚を原料とするかまぼこの足の補強のためであり、ある量までの添加は足を向上させることが明らかにされている。<sup>137-139)</sup> また、かまぼこにデンプンを添加するときはそれに応じて水を加えることが多いので、デンプンの使用目的には増量の意味も大きい。<sup>136)</sup> デンプンの足補強効果はすり身に加えられたデンプンが粒構造を保ったまま水を吸収して膨潤して糊化し、デンプン粒として機械的強度を保つことによるとされて来た。<sup>140-144)</sup> 最近、加熱によって粒が崩壊していてもデンプンは足補強効果を示すことから、膨潤したデンプン粒の機械的強度の要因は小さく、デンプン粒が糊化する際にゲル化したすり身中の遊離水を吸水して膨潤するために、すり身部分が濃縮されることによって強度が増大

することが報告されている。<sup>145)</sup> いずれにせよ、デンプンがかまぼこの中で吸水し膨潤することが弾力補強の効果に大きく寄与していることは明かである。しかし、デンプンの添加によってかまぼこの中の“free”の水が量的にどのように変化するかについては明らかにされていない。そこで、コムギデンプン添加によるかまぼこの弾力及びI p-Aの量の変化とそのことの包装かまぼこの遊離水への影響について検討を行なった。

## 第1節 かまぼこの中の遊離水の状態

包装かまぼこの遊離水の発生にはかまぼこの中の束縛度の最も弱い水(I p-A)が関係しているものと考えられる。そこで、かまぼこを薄切りの切片にして表面に存在する遊離水の量を調べると共に、切片を常圧及び減圧下で包装して切片内部の水の表面への遊離挙動について検討した。

### 5.1.1. 実験方法

試料の調製 スケトウダラ加塩冷凍すり身(日本水産, 峰島丸, 特級, pH 6.80)を室温で解凍し, 製品仕上がりに対して水を15%, 25%, 35%及び終濃度で食塩を2.5%添加してサイレントカッターで15分間らい潰し3種類の塩すり身とした。

これらの塩すり身をケーシングに詰めて, 90°Cで40分間の加熱を行なった後冷却し, 水分含量の異なるA, B, Cのケーシング詰かまぼこを調製した。得られたA, B, Cのかまぼこの水分はそれぞれ74.7%, 77.7%, 80.3%であった。

かまぼこ切断面の遊離水分の測定 ケーシング詰かまぼこのケーシングを剥ぎ取り, 両端を切り落として80, 40, 20, 10, 5, 3, 1mmの厚みに輪切りにした。直ちにこれらの輪切り切片の表面をペーパータオルで2回拭き取り, 重量の減少割合をもって遊離水分とした。

包装かまぼこの遊離水分の測定 ケーシング詰かまぼこを3mmの厚さに輪切



りにしたものを塩化ビニリデン・ポリプロピレン ラミネート袋（角型，18×16cm）に入れて常圧または減圧下（約10mmHg，10秒）で包装し，それぞれ常圧包装かまぼこと真空かまぼことした．これらについて，4℃の冷蔵庫に30日間保存し，その間に経時的に取り出して開封し，ペーパータオルによる拭き取り法により遊離水分を測定した．

### 5.1.2. 実験結果及び考察

かまぼこ切断面の遊離水分 包装かまぼこの遊離水の来源としてのIp-Aが既に遊離水としてfree dripの状態にかまぼこの内部に均一に存在すれば，かまぼこを薄い切片にして表面積を増加させることにより拭き取り法による遊離水分は表面積に応じて増加する筈である．そこで，かまぼこを80-1mmの種々の厚みの輪切りにして切断面の遊離水分を測定した結果がFig.5-1である．

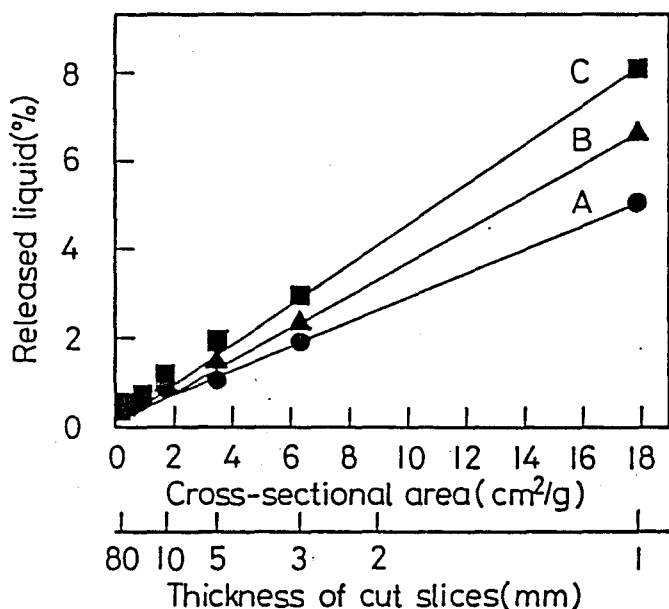


Fig. 5-1. Changes in the amount of released liquid from casing-stuffed kamaboko measured immediately after slicing into many different thickness.

Correlations between cross-sectional area ( $X$  cm<sup>2</sup>/g) of cut slices and the amount of released liquid ( $Y$  g) were as follows:

A;  $Y=0.265X+0.277$   $r=0.9998$  ( $n=7$ )

B;  $Y=0.338X+0.270$   $r=0.9999$  ( $n=7$ )

C;  $Y=0.437X+0.289$   $r=0.9999$  ( $n=7$ )

これから明らかなように輪切り切片が厚くなり、かまぼこ単位重量当りの表面積が大きくなるにしたがって遊離水は多くなった。また、80, 40mmのように切片が厚く表面積が小さい場合には遊離水は非常に少なく、全水分含量の異なるA, B, Cのかまぼこの間にも大きな差は認められなかったが、3, 1mmと切片が薄くなると遊離水は著しく増加した。

また、かまぼこを切断すると遊離水が増加することから、ケーシング詰かまぼこの遊離水は主にかまぼこの内部に存在し、包装フィルムと接触する面には少ないことも判明した。さらに、かまぼこ1g当りの切断面積 ( $X\text{cm}^2$ ) と遊離水量 ( $Y\text{g}$ ) の間には高い相関性があり、 $Y=aX+b$  の一次式で表された。Y軸切片  $b$  が切断前 ( $X=0$ ) のかまぼこの包装フィルム面における遊離水に近似するとすれば、A, B, Cで  $b$  は0.27-0.29%とほとんど差がなく、かつ少量である。ケーシング詰かまぼこは包装フィルム面で固着 (アドヒージョン)<sup>46)</sup> を起こして密着して、水が遊離し難い密な構造になっているものであろう。

$a$  はA, B, Cのこの方法における遊離水の量比を示すもので、Aを1とするとB, Cはそれぞれ1.28, 1.65倍である。そして、遊離水分が少ない方から、A, B, Cとかまぼこの含水量に対応していたことより、かまぼこ調製時に二次的に塩すり身に加えた水の一部が遊離水に移行したことを示している。

以上のことより、最も束縛度の弱い” free”の水として圧出法によって区分けされたIp-Aはかまぼこの中ではfree drip状の遊離水として存在しており、多少の外的条件の変動によりかまぼこから容易に分離し得る水であると判断した。

包装かまぼこの遊離水分 一方、ケーシング詰かまぼこを厚さ3mmの輪切りにして、真空包装あるいは常圧包装し、4℃に保存中のかまぼこ表面の遊離水の量的変化を調べた。その結果がFig.5-2である。

常圧包装かまぼこでは1日後に遊離水の増加が見られたが、その後はあまり変化しなかった。このことは、かまぼこの保存中にIp-Aの一部が表面に遊離

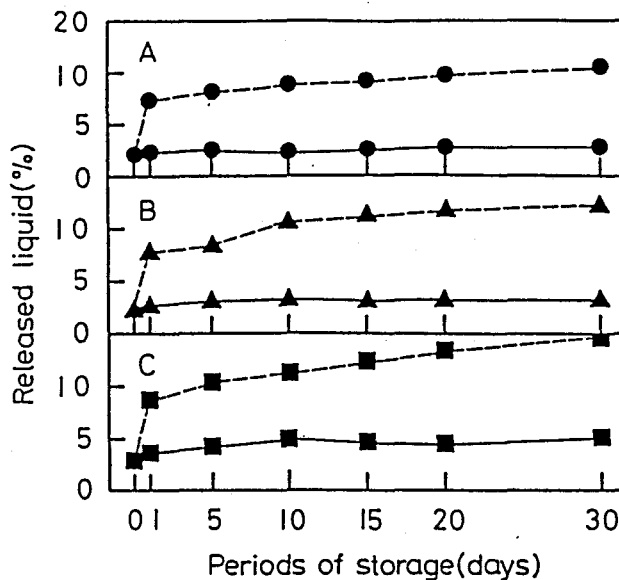


Fig. 5-2. Changes in the amount of released liquid from non-vacuum-packed and vacuum-packed *kamaboko* during storage.  
The full line: the change in the amount of released liquid from nonvacuum-packed *kamaboko*. The dotted line: the change in the amount of released liquid from vacuum-packed *kamaboko*.

はするが、多くはかまぼこの網状構造の中に保持されることによって平衡関係が保たれ、大きな変化が起きないことを示すものである。しかし、真空包装すると直ちに遊離水の急増が認められ、その増加は水分含量が多くしたがつて内部の遊離水分が多いC, B, Aのかまぼこの順で多くなった。

以上の結果より、包装かまぼこの遊離水の発生原因を次のように推論した。すなわち、かまぼこの中にはゲル組織に保持された束縛度の異なる水 (I p-A, I p-B, II p, III p) が存在する。この内のI p-Aは最も束縛度の弱い自由水であり、この水はかまぼこゲルの中で既にfree drip状の遊離水として存在する。かまぼこを切片にして常圧包装して保存すると、毛細管現象により遊離水が表面に滲み出すが、平衡に達した後は増加しない。しかし、真空包装すると陰圧になり外部から圧迫されるため水の遊離は加速されて量も多くなる。ケーシング詰かまぼこを輪切りにすると、遊離水はフィルム面には少なくて主に切断面に存在するため、切断面積に比例して増加する。市販の真空包装

かまぼこにおいても、一旦調製したかまぼこを適当なサイズに切断して再包装するケースが多いので、切断面の露出により遊離水の発生が助長されていることが考えられる。

### 5.1.3. 要 約

包装かまぼこ保存中に発生する遊離水の原因となる水のかまぼこの中での状態と、実際の包装かまぼこにおける遊離水の発生挙動について検討した。

1. ケーシング詰かまぼこの表面とフィルムとの接触面には遊離水は少ないが、かまぼこを切断すると内部にはfree drip状の遊離水が存在した。この遊離水は既にかまぼこで分けられた最も束縛度の弱いI p-Aの水に由来すると考えられる。

2. ケーシング詰かまぼこ1g当りの断面積 ( $X_{cm^2}$ ) と遊離水量 ( $Y_g$ ) の間には  $Y=aX+b$  の関係が存在した。a は断面積の遊離水量の多さの比率、b はかまぼこの包装フィルムと接する面における遊離水量の指標に相当し、かまぼこの加水量が増加することに伴って a が増加したが、b の増加は極めて小さかった。

3. かまぼこの切片を常圧包装して保存しても、毛細管現象による内部の水のかまぼこ表面への滲出は少ない。しかし、真空包装されるとかまぼこ切片がフィルム外部から圧迫されるため、内部の遊離水の表面への浸出は加速され、真空包装かまぼこ保存中に遊離水の発生が多い原因となっている。

## 第2節 かまぼこの加工条件と遊離水の関係

包装かまぼこ保存中に発生する水の遊離はかまぼこの内部にfree drip状に存在する遊離水によるものであることが明らかになった。また、この遊離水はかまぼこの水を加圧法によって分けしたときのI p-Aの水に由来すると考えられる。したがって、かまぼこの加工条件によってI p-Aの量が増加するとすれば、かまぼこの内部の遊離水の量も相関して変化する筈である。この関

係を確認するために、第IV章の第1節と同じくして塩ずりの温度と時間、加熱の温度と時間を変えて調製したかまぼこについて、かまぼこの切断面に存在する遊離水の量的変化及びI p-Aとの関係を検討した。

### 5.2.1. 実験方法

かまぼこの調製 スケトウダラ無塩冷凍すり身（日本水産，特級，水分76.2%，pH6.87）を室温で解凍したものを72.5部に水25部を加えて直径20cm，126rpmのミキサーで5分間予備らい潰し，さらに食塩2.5部を加えて3℃または15℃で10，30，60分間らい潰して塩すり身とした。これらの塩すり身をケーシングに詰めて，90℃で10，25，40分間，または120℃で5，10，25，40分間加熱した後冷却してケーシング詰かまぼこを得た。

かまぼこからのI p-Aの水の区分け 第II章，第3節，2.3.1.の加圧法によりかまぼこ中のI p-Aの水の区分けを行なった。

かまぼこ切断面の遊離水分の測定 ケーシング詰かまぼこを3mmの厚さの輪切りにした。直ちにこれらの輪切り切片の表面をペーパータオルで2回拭き取り，重量の減少割合を以って遊離水分とした。

なお，前節の結果からにもかまぼこの切片の厚さはなるべく薄い方が遊離水分の測定値が大きかつサンプル相互の差も判定しやすいのであるが，弾力の極めて弱いかまぼこでは1mm厚の切片にするのが困難なため3mm厚の切片としたものである。

### 5.2.2. 実験結果及び考察

実験結果は取りまとめてTable 5-1に示した。Aは加水した冷凍すり身を食塩を加えず5分間予備らい潰した後，90℃で40分間加熱したゲルであるが，第III章，第IV章で述べたように加熱前に塩溶性タンパク質が溶出していないため加熱ゲルの保水性は著しく低く，遊離水分は3.0%，I p-Aは38.6%と高かった。

かまぼこサンプルB，C，D及びE，F，Gは加熱条件はいずれも90℃，

Table 5-1. Relations between amounts of water released on surface of cross-cut slices of *kamaboko* and those of Ip-A water in *kamaboko*

Sample	Grinding		Heating		Amounts of	
	Temp. (°C)	Time (min)	Temp. (°C)	Time (min)	Released water (%)	Ip-A water (%)
A	3	5	90	40	3.0	38.6
B	3	10	90	40	1.6	20.2
C	3	30	90	40	1.3	16.6
D	3	60	90	40	1.4	17.0
E	15	10	90	40	1.3	16.2
F	15	30	90	40	1.7	20.3
G	15	60	90	40	2.1	25.3
H	3	30	90	10	1.4	15.2
I	3	30	90	25	1.4	17.7
J	3	30	90	40	1.6	19.1
K	3	30	120	5	0.9	10.6
L	3	30	120	10	1.0	13.7
M	3	30	120	25	2.1	22.0
N	3	30	120	40	4.2	30.8

The coefficient of correlation between released water and Ip-A water is 0.8703 ( n=14 ).

40分間であるが、加熱前のすり身のらい漬温度と時間を変えたものである。3℃の低温でのらい漬では遊離水分とIp-Aは10分間（サンプルB）では多いが30分間（サンプルC）で最も減少し、60分（サンプルD）ではやや増加の傾向が見られた。15℃の高温でのらい漬では遊離水分とIp-Aは10分間（サンプルE）で減少したが、30分間（サンプルF）では大きく増加し、60分間（サンプルG）ではさらに増加して保水性は低下した。

かまぼこサンプルH-Nはいずれのすり身のらい漬も3℃で30分間の条件で行い、加熱の温度と時間を変えたものである。遊離水とIp-Aは90℃で加熱すると10分間（サンプルH）では少なかったが、25分間（サンプルI）ではやや増加の傾向に有り、40分間（サンプルJ）では明らかに増加した。また、120℃で加熱すると5分間（サンプルK）、10分間（サンプルL）では著しく少なかったが25分間（サンプルM）では急激に増加し、40分間（サンプルN）ではさらに増加して保水性は著しく低下した。

これらの結果からかまぼこの切断面すなわちかまぼこの内部に存在する遊離水の量は加工条件により増減することは明かになった。そして、この水が

真空包装かまぼこ保存中の遊離水の発生を引き起こすことについては前節で調べた通りである。さらに、A-Nの加熱ゲルについて切断面の遊離水量とI p-Aの量は対応しており、相関係数は0.8703と高い相関関係が存在することが示された。I p-Aはかまぼこから加圧法によって分けられた最も束縛度の弱い“free”の水であるので、I p-Aはかまぼこの中ではfree drip状の遊離水として存在し、毛細管現象などによりかまぼこ組織中を比較的容易に移動できるものと考えられる。従って真空包装かまぼこの遊離水発生を少なくすることはかまぼこの加工においてI p-Aの量を少なくすることにほかならない。

### 5.2.3. 要 約

塩ずり条件及び加熱条件を変えたかまぼこを調製し、かまぼこ切断面の遊離水と圧出法により分けしたI p-Aの量について比較検討した。

1. 3°Cで30-60分間または15°Cで10分間塩ずりするとかまぼこの遊離水は少なかったが、15°Cでは塩ずり時間の延長に伴い遊離水は著しく増加した。
2. 塩すり身を90°Cで10-25分間加熱したかまぼこの遊離水は少なかったが加熱の時間を延長すると遊離水が増加した。塩すり身を120°Cで5-10分間加熱したものの遊離水は著しく少なかったが時間の延長に伴って著しく増加した。
3. 束縛度の弱いI p-Aとかまぼこ切断面の遊離水の量的関係は極めてよく対応することから、I p-Aはかまぼこの中でfree drip状の水として存在して、包装かまぼこの水の遊離に関与していると考えられる。

## 第3節 かまぼこの遊離水に対するデンプンの効果

デンプンは主にかまぼこの弾力を補強する目的で使用されるが、糊化する際に吸水膨潤するのでかまぼこの保水性も高めていると考えられる。しかし、デンプン添加によるかまぼこの内部の遊離水の挙動とかまぼこの物性との関係については報告を見ない。そこで、スケトウダラすり身にコムギデンプンを種々の割合で添加して調製したかまぼこについて、弾力、I p-Aの水の量、

真空包装時の遊離水発生量の関係を検討した。

### 5.3.1. 実験方法

試料の調製 スケトウダラ無塩冷凍すり身（日本水産，筑前丸，特級，水分77.0%，pH6.98）を室温で解凍後所定量の水を加えて水分を調製したもの100に対して食塩3%を加えてらい潰した2種の塩すり身（水分79%及び水分82%）に，コムギデンプン（タジマ食品工業，整粒コムギデンプン，平均粒型20 $\mu$ ，水分11.0%）を乾物量として0，1，3，6，9，12，15，18%添加した。これらの合計16種の塩すり身をケーシングに詰めて90℃で40分間加熱してデンプン入りかまぼこを調製した。これらと別に，比較のための試料としてデンプン無添加，食塩3%で水分76%のかまぼこも作成した。

かまぼこの弾力測定 第Ⅰ章，第1節，1.1.1.の方法によりテクスチュロメータを用いてかまぼこの破断強度をハードネス（T.U.）として求めた。

かまぼこのI<sub>p</sub>-Aの水の測定 第Ⅱ章，第3節，2.3.1.の加圧法によりかまぼこの切片を加圧し，得られた圧出水分曲線の変曲点からI<sub>p</sub>-Aの量を求めた。ただし，かまぼこの切片は直径2cm，厚さ3mmのディスクとし，単位面積当り5kg/cm<sup>2</sup>の低圧加圧を行なった。また，デンプンを加えることによってかまぼこの固型分と水分の量的な関係が変わるので，I<sub>p</sub>-Aの量はデンプンを加える前のすり身に対する量として算出した。

真空包装かまぼこの遊離水分量の測定 ケーシング詰かまぼこのケーシングを剥ぎ取り，3mmの厚さの輪切り切片とし，第Ⅰ章，第1節，1.1.1.の方法により真空包装して保存中の遊離水分を測定した。

### 5.3.2. 実験結果及び考察

デンプン添加とかまぼこの弾力 かまぼこのハードネスはデンプンの添加量に伴って増加した。その模様はFig.5-3に示した通りである。

Aの曲線は水分79%の塩すり身に横軸に示した種々の量のデンプンを加えた系列のかまぼこで，Bの曲線は水分82%の塩すり身にデンプンを加えた系



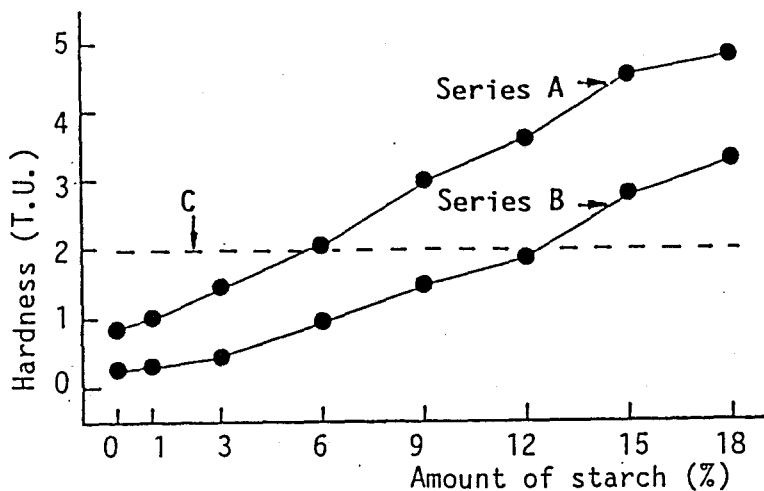


Fig. 5-3. Relations between amounts of wheat starch and the hardness in *kamaboko*.

列のかまぼこである。点線のCは水分76%の無デンプンかまぼこのハードネスのレベルを示している。

Aの系列のかまぼこではデンプンの添加量に伴ってハードネスが直線的に増加したが、Bの系列ではデンプン添加量が3-6%あたりまではハードネスの増加はやや小さいが6%以上ではA系列と同様に直線的に増加した。これはB系列では水分量が多く無デンプンの状態ではハードネスが著しく低いので、内部に存在する多量の遊離の水をデンプンがある程度まで吸収してタンパク質部分が濃縮されないとかまぼことしての弾力が発現しにくいことによるものであろう。点線の無デンプンかまぼこCと同じ水分76%のかまぼこに相当するデンプン量はA系列で4%、B系列で8%であるが、これらのハードネスはいずれもCのレベルよりも低い所にあつた。スケトウダラすり身を用いたこの実験において見られる限りでは、通常の水分範囲のかまぼこではコムギデンプンの弾力補強効果はすり身ゲル自体の弾力を上回るものではなかった。すり身の一部を同一水分含量になるようにデンプンと水で置換しても、得られたかまぼこの弾力は置換しないかまぼこのレベルには達せず、それは置換率が高いほど明確なことを示している。すなわち、デンプンにはすり身を

上回るゲル形成能はないので、かまぼこの弾力を補強するためには、デンプンをすり身に添加して出来上がるかまぼこの水分含量をデンプンを加える前のすり身より低くする必要がある。

Fig.5-4はA系列、B系列及びCのかまぼこのテクスチュロメータによる測定波形を示したものである。含水量が多くハードネスの小さいかまぼこではピークが小さくなるので、測定電圧 (V) を上げて感度を高くして測定している。

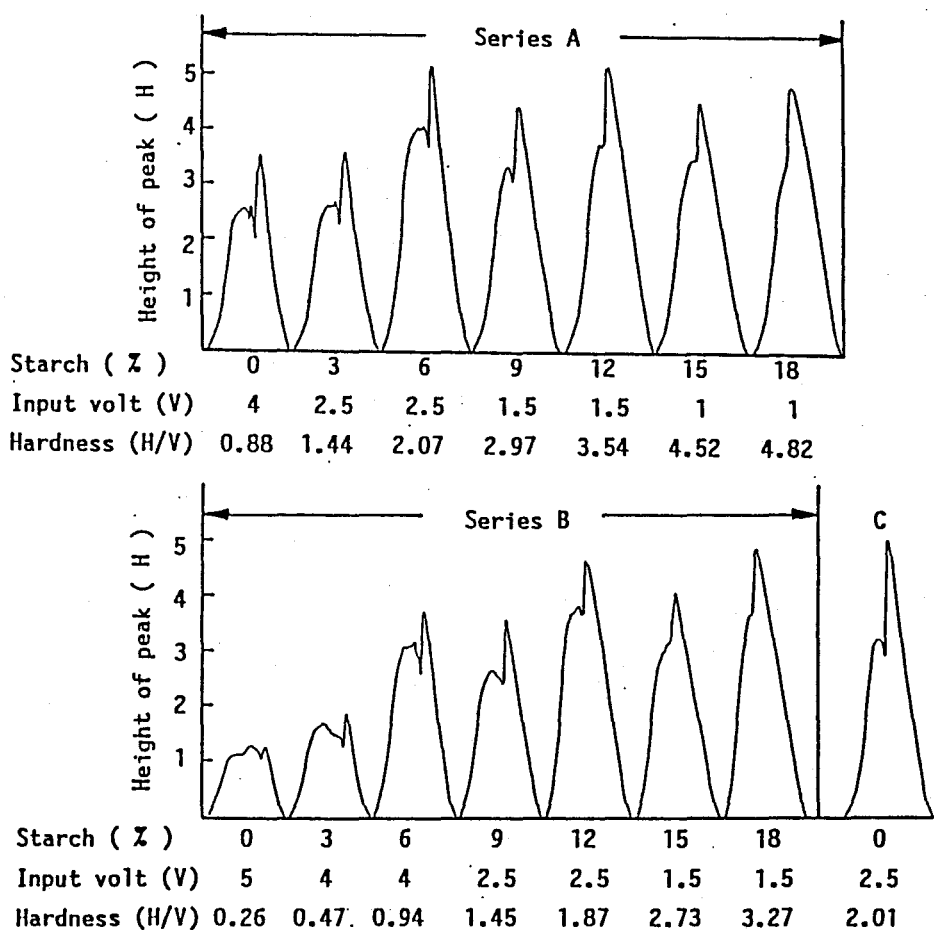


Fig. 5-4. Patterns of the texturometer-curve of kamaboko added with different amounts of wheat starch.

Cのかまぼこを高い第1ピークと低い第2ピークを有する標準的なかまぼこの波形とすると、A系列ではデンプン6%添加付近まではCに近づくが、デンプンを9%以上に増加すると第2ピークが次第に消失してデンプンゲルの波形に近づく。B系列は水分含量が高く無デンプンではかまぼこ特有の波形を有していないが、デンプンを加えることによって一応かまぼこらしい波形に近づくが12%以上に増加するとデンプンゲルに近づく。デンプンの添加によってかまぼこの弾力を補強して見掛けのハードネスを上げることはできるが、一定量以上のデンプンを加えると足の質が損なわれてデンプンゲルとしての影響が強くなる。その影響は加水量の少ない比較的弾力の強いかまぼこでは低いデンプン添加量で現れ、加水量の多い弾力の弱いかまぼこではそれより高いデンプン添加量で現れる傾向を示している。これは、デンプンの弾力補強効果は足の弱い原料魚を用いたかまぼこで得られやすいという従来の知見<sup>138,139)</sup>と通じるものがある。

デンプン添加とかまぼこの水の状態 かまぼこの中にI p-Aの水が多いとかまぼこの弾力が弱く水を遊離しやすいことについては既に述べてきた。したがって、デンプンの添加によってかまぼこの弾力が増加すれば、デンプン粒が吸水膨潤してかまぼこの中のI p-Aの量が減少していることが予想される。Fig.5-5はA系列とB系列のかまぼこについて、デンプン添加量とI p-Aの量の関係を示したものであり、点線は無デンプンで水分含量76%のCのかまぼこのI p-Aレベルを示している。

A系列、B系列共にデンプン添加量の増加と共にI p-Aが減少した。加水量が多くI p-Aの非常に多いB系列ではデンプンの添加によってI p-Aは特に大きく減少した。しかし、この現象はデンプン添加量がA系列では6% B系列では9%付近から緩やかになった。デンプンによってかまぼこの水I p-Aを減少させるという意味からすればA系列では6%添加、B系列では9%添加付近までが特に有効である。これは、かまぼこのテクスチュロメータによる測定波形がデンプンの添加によって標準のCのかまぼこの波形に近い形を保持するデンプン添加量とも大体一致している。また、Cのかまぼこと同じ水分含量

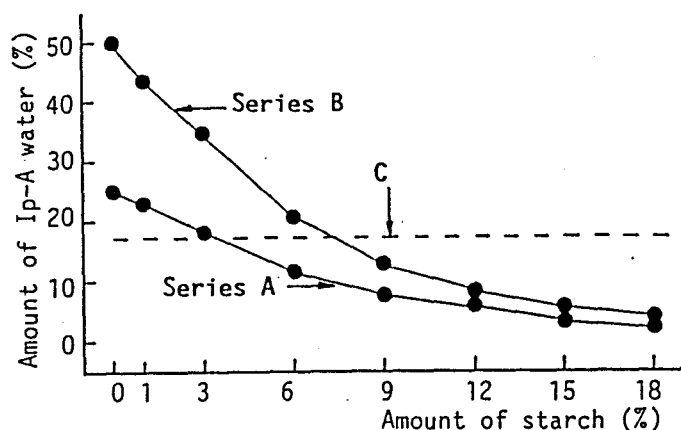


Fig. 5-5. Relations between amounts of wheat starch and those of Ip-A water in kamaboko.

76%のかまぼこに由来するA系列では4%, B系列では8%デンプン添加では, Ip-Aの量はいずれもCの点線より下にある。すり身の一部を同一水分含量になるようにデンプンと水で置換してもかまぼこの弾力を高めることは出来ないが, かまぼこの中の遊離の水を減少させることが出来ることを示している。

デンプンと水をすり身の水分含量と同一になるように添加した場合にかまぼこの弾力補強効果が得られなかったこととこの結果を合すると, デンプンの効果はデンプン粒の吸水膨潤による遊離の水の減少によるものであり, 膨潤したデンプン粒が積極的にかまぼこの弾力増加に寄与するものではないと考えられる。

デンプンの添加によりかまぼこのIp-Aの著しい減少が認められたので, かまぼこの切片を真空包装して保存し遊離水の発生を調べた。

Fig.5-6に示すように, A系列, B系列のかまぼこ共にデンプンの添加によって遊離水の発生は著しく抑制され, それはデンプンの添加量の増加と対応していた。この実験に用いたかまぼこの切片は厚さ3mmの薄切りであり, 単位重量当りの表面積はかなり大きい。真空包装かまぼこの遊離水の量はかまぼこの表面積の増加に伴って増加するので, 厚く切ったかまぼこはデンプンの添加によって遊離水の量はさらに減少する筈である。点線は無デンプンのCのかまぼこの遊離水のレベルを示したものである。Cと同じ水分含量のA系

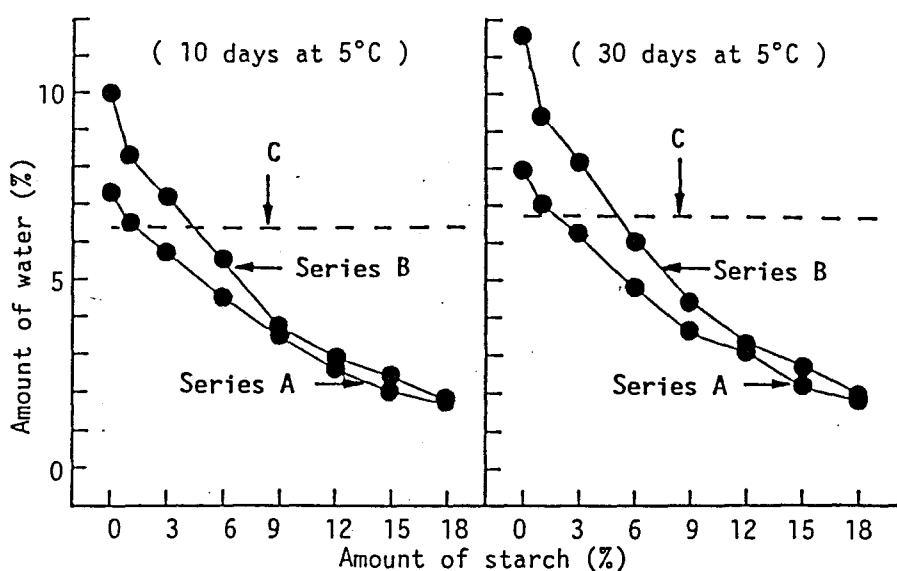


Fig. 5-6. Water release from vacuum-packed *kamaboko* added with different amounts of wheat starch.

列の4%, B系列の8%デンプンを添加したものの遊離水量はこの点線より下にある。これはデンプンの吸水力がすり身のそれより上回っていることを示しており、このことからすり身への加水量をなるべく少なくして足の質を劣化させない範囲でデンプンの添加を行えば、真空包装かまぼこの遊離水発生をかなり抑制できるものと考ええる。

### 5.3.3. 要 約

加水量の異なる2種のすり身に量を変えてコムギデンプンを添加してかまぼこを調製し、デンプン添加とかまぼこの弾力と水の状態、真空包装時のかまぼこの遊離水の関係を検討した。

1. かまぼこのハードネスはすり身にデンプンを添加するとその量に応じて増加したが、一定量を越えるとテクスチュロメータによる咀嚼波形がデンプンゲルに近づいた。
2. すり身の一部を同一水分含量になるようにデンプンと水で置換してもかまぼこの弾力は増加しないので、デンプンでかまぼこの弾力を補強するため

には、かまぼこ自体の水分含量も低下させる必要があった。

3. デンプンの吸水能力は大きく、すり身と同一水分含量になるようにデンプンと水をすり身に加えると、デンプンはさらにすり身の水も吸水してかまぼこのI p-Aの水は減少した。デンプンが一定量を越すとI p-Aの減少は緩やかになり、それはテクスチュロメータの測定波形がデンプンに近づく添加量と大体一致した。

4. デンプン添加によってI p-Aが減少したかまぼこでは真空包装して保存したときの遊離水の発生量も少なかった。

## 第VI章 総 括

本研究は真空包装かまぼこなどの包装かまぼこの流通，保存中の遊離水発生問題に関連して，魚肉を塩ずりして塩すり身とし，これを加熱してかまぼこを調製する過程での魚肉の中の水の状態変化がかまぼこの保水性とどのような関係にあるかを明らかにし，そのことを通じて包装かまぼこの遊離水抑制についての基礎的な知見を得るために行なったものである。

まず，含水量，加工法，包装形態の異なる包装かまぼこについて保存中の遊離水発生の概況と問題点を調べた。ついで，問題の解明のために必要な手段として魚肉すり身やかまぼこの保水性の測定法を検討した。保水性簡易測定法として加圧法を確立し，本法を主体にしてすり身への加水，すり身のpH及び食塩濃度，塩ずり温度及び時間，加熱温度及び時間などとかまぼこの保水性との関係について検討した。さらに，かまぼこの中の水の状態の面から包装かまぼこの遊離水発生機構を調べると共に，かまぼこへのデンプンの添加が遊離水の原因となる水とどのような量的な関係を有するかについても検討を加えた。

かまぼこ保存中の物性変化 包装かまぼこの遊離水発生量は包装形態によって差があり，すり身を充填して加熱するケーシング詰かまぼこで少なく，出来上がったかまぼこを再包装する真空包装かまぼこで多かった。加水量の多いかまぼこで水の遊離が多いことから，すり身に加えた水の一部はかまぼこの中で遊離しやすい形で存在すると推定された。すり身を坐らせるとかまぼこの弾力は増加したが，予想に反して坐らせなかった場合より保存中に遊離水の発生が多かった。かまぼこを真空包装した後，90℃で5分間程度の再加熱をすると，かまぼことフィルムの密着性が向上し，水の遊離を少なくするのに有効であった。かまぼこの保存中にハードネスが増加する傾向が見られたが，圧出水分量はほとんど変化しなかった。

かまぼこの保水性とその測定法 水分吸着等温線の解析結果から，かまぼ

こには束縛度の異なる3つの状態の水が推定され、単分子吸着水はかまぼこ乾物100g当り約7.1gであつた。熱重量分析によりかまぼこの水は束縛度の弱い水 (I t) , 束縛度のやや強い水 (II t) と束縛度の強い水 (III t) に分けられた。I tは最も多量に存在し、すり身に加えた水の多くはかまぼこではI tとして存在した。かまぼこの切片を一定圧力で加圧して得られる圧出水分曲線の変曲点から、かまぼこの水は束縛度の弱い方からI p, II p, III pに分けられた。多量に存在するI p (bulk phase water) は低圧での加圧によりさらにI p-A (free water) , I p-B (entrapped water) に分けられた。かまぼこを吸水紙に挟んで真空包装して得られる吸出水分曲線の変曲点から、かまぼこの水は束縛度の弱い方からI a, II aに分けられた。これらの方法により分けられた水の量的関係は $I t \div I p \div I a$ ,  $II t \div II p$ ,  $III t \div III p$ ,  $II t + III t \div II p + III p \div II a$ であつた。

すり身のpH及び食塩濃度とかまぼこの保水性      すり身の保水性はpH5から中性あるいは弱アルカリ性までpHを上昇させると共に増加し、3%食塩を加えるとさらに増加した。これを90℃で加熱するとすり身の水全体の束縛度は低下したが、"entrapped water" のI p-Bが増加したことによって加熱ゲルの保水性が維持されていた。塩すり身の加熱ゲルの保水性とゲル強度はpH7.0で高くpH6.0ではそれより著しく低いことから、保水性が高く弾力の強いかまぼこを調製するためには塩すり身のpHを中性に保つことが必要であつた。すり身の保水性は食塩1% (すり身の水に対して0.2M) で増大し、2-3%食塩 (0.4-0.6M) で極大に達し、6% (1.3M) から減少し、9-12% (1.9-2.5M) で大きく減少した。加熱ゲルすなわちかまぼこの保水性と弾力も3%食塩 (0.6M) 付近で最も高かつた。保水性の低いかまぼこは保水性の高いかまぼこより官能的に塩味が強く感じられた。

加工温度条件とかまぼこの保水性      低温 (3℃) の塩ずりでは約60分までは塩ずり時間に伴つて塩すり身とその加熱ゲルのかまぼこの保水性が増加した。高温 (15℃) の塩ずりでは短時間では塩すり身とかまぼこの保水性は高かつたが、30分では顕著に保水性が低下した。塩すり身を90℃で10-40分間加熱す



ると加熱時間が長い程かまぼこの保水性は低かった。120℃で加熱すると5-10分加熱でかまぼこの保水性は著しく高かった。高温急速短時間加熱はかまぼこの保水性を高めるために有効な手段である。従来、塩すり身を坐らせてから加熱するとかまぼこの弾力が強くなり、保水性も高くなると考えられてきた。しかし、坐らせることによってかまぼこの弾力は強くなるが、I p-Aの水が増加して保水性は低下し、真空包装して保存する間の遊離水の量も多いことが判明した。塩すり身が坐るにつれて蛍光強度測定によるタンパク質の疎水結合が増加し、I p-Aも増加した。坐りという比較的低温での温度処理によってタンパク質疎水性残基が分子表面へ露出すると、一部の水がその影響から逃れて集合し、タンパク質にほとんど束縛されない水になることが遊離水の増加に原因していると考えた。

包装かまぼこからの水の遊離 かまぼこを切断すると断面には遊離水が存在し、その量は断面積の増加に伴って増加した。かまぼこ切片を常圧包装しても内部の水の表面への滲出は少ないが、真空包装すると外部から圧迫されるため、かまぼこの内部の遊離水の表面への滲出が加速された。加工法を変えて調製したかまぼこについて測定したI p-Aの量とかまぼこ切断面に存在する遊離水量は相関したことから、I p-Aはかまぼこの中でfree drip状の遊離の水として存在し、包装かまぼこからの遊離水の来源であると判断された。デンプンの添加によってかまぼこの弾力は増加し、I p-Aは糊化・膨潤するデンプンに吸収されて著しく減少した。デンプン添加量に伴ってI p-Aは減少したが、デンプンが一定量を越すと減少が緩慢になると共に、テクスチュロメータによるかまぼこのゲル物性がデンプンゲルに近ずいた。デンプンの添加によってI p-Aが減少すると、かまぼこを真空包装して保存した時の遊離水発生量も大きく減少した。デンプンの遊離水吸収力は弾力補強力より相対的に強いので、少量のデンプン添加はかまぼこの足の質を劣化させない範囲で包装かまぼこの遊離水発生を抑制するための有効な手段である。

## SUMMARY

In order to obtain fundamental informations to control the problem on water-release during storage from some types of packed *kamaboko*, the author attempted to elucidate a sequence of changes related to water-holding capacity (WHC) of Alaska pollack *surimi* while processed to produce *kamaboko* and then stored under packed conditions.

This study is divided into five parts.

First, actual changes which occur during storage in water release and gel-strength of some types of packed *kamaboko* produced under different conditions.

Second, establishments of the method for the classification of existing states of water in *kamaboko* in order to clarify the feature of changes in WHC.

Third, influences of pH and NaCl concentration on WHC of *surimi* and its heated gel, *kamaboko*.

Fourth, influences of temperature and period of time during salt-grinding, setting incubation and heating process on WHC of *surimi* and *kamaboko*.

Fifth, mechanisms of the water-release from packed *kamaboko* and its control by the addition of starch into *surimi*.

The results obtained are as follows :

1. Changes which occur during storage in water-release and gel-strength of *kamaboko* produced under different conditions.

Vacuum-packed *kamaboko* released increasingly a large amount of water during storage at 5°C, compared with casing-stuffed *kamaboko*. Amounts of released water from *kamaboko* increased with the addition of water into *surimi*. Although a *kamaboko* produced with setting incubation at 5°C before heating had a high gel-strength,

under vacuum-packed condition it released more amounts of water than one without incubation.

The released water was diminished by re-heating at 90°C for 5 - 25 min after vacuum-packing, whereas in accordance with the periods of re-heating the gel-strength of *kamaboko* tended to decrease. Expressible water amounts from both vacuum-packed *kamaboko* and casing-stuffed *kamaboko* changed little during storage and were maintained at the same level. The gel-strength of *kamaboko* showed a tendency to increase during storage.

## 2. Establishments of the method for the classification of existing states of water in *kamaboko*.

The existence of three different states of water in *kamaboko* was suggested by the Henderson's water sorption isotherm analysis. Mono-molecular water layer was estimated as about 7.1g per 100g dry basis of *kamaboko* by the B.E.T. equation. Three types of water ( It, IIt, IIIIt ) different in mobility were also recognized by thermogravimetry.

When *kamaboko* specimens were pressed between filter papers at a definite magnitude of pressure for a fixed time, three break points were found on the curve, which represents the relation between the amount of expressible water and the expressing time. The result indicates that existing states of water in *kamaboko* can be classified into four categories, types Ip-A, Ip-B, IIp and IIIp. Type Ip water ( "bulk phase water" ), which is composed of Ip-A ( "free water" ) plus Ip-B ( "entrapped water" ) was squeezed out rapidly, the type IIp water ( "tightly entrapped water" ) slowly, and type IIIp water ( "immobilized water" ) hardly or at all.

When *kamaboko* specimens were vacuum-packed between absorbing papers, one break point was found on the curve, which represents the relation between the amount of absorbable water and the absorbing time. Water in *kamaboko* was classified into two states,

the type Ia absorbed to the paper easily and IIa absorbed hardly. Quantitative relations among waters classified by these methods were as follows :  $I_t \div I_p \div I_a$ ,  $II_t \div II_p$ ,  $III_t \div III_p$ ,  $II_t + III_t \div II_p + III_p \div II_a$ .

The relative amounts of Ip (It), IIp (IIIt) and IIIp (IIIIt) on dry basis were measured for the three kinds of *kamaboko* different in water contents. The amounts of IIp plus IIIp (IIIt plus IIIIt) of all *kamaboko* tested were mostly the same. In contrast, the amount of Ip (It) increased markedly with an increase in that of the added water. Type Ip, which is composed of sub-types Ip-A and Ip-B, was thus considered to largely contribute to WHC (or wateriness) and the texture of *kamaboko*.

### 3. Influences of pH and NaCl concentration on WHC of *surimi* and *kamaboko*.

Water in *surimi* and its gel, *kamaboko*, was categorized into types Ip-A, Ip-B, and IIp plus IIIp by the press method which was established by the author. The maximal Ip-A, and the minimal Ip-B and IIp+IIIp in amounts were estimated in both non-salt-ground and salt-ground *surimi* at a pH of about 5 ; that is, WHC of *surimi* was minimal at this pH. The amount of Ip-A in salt-ground *surimi* with pHs below 5 was larger than in the non-salt-ground one. With the increase of pHs above 5, WHC of *surimi* markedly increased and the amount of Ip-A decreased more in the salt-ground *surimi* than in the non-salt-ground material. The amount of Ip-A in *surimi* at pH 7, near the ordinary pH value of *surimi* for *kamaboko* remarkably decreased with the addition of 1% NaCl, reached a minimum with 2 - 3% NaCl and began to increase with more than 6% NaCl.

After heating *surimi* with pHs between 5 and 9 at 90°C, amounts of Ip-A were also less in salt-ground *surimi* gel than in non-salt-ground ones. Especially small amounts of Ip-A and large amounts of Ip-B were determined in the salt-ground *surimi* gel

with 2 - 3% NaCl at pH 7.0 ; that is, WHC of *kamaboko* was maximal at this pH and NaCl concentration.

The salt-ground *surimi* gel with a large amount of Ip-A and a low gel-strength was significantly saltier than that with a small amount of Ip-A and a high gel-strength.

#### 4. Influences of processing temperatures and periods of time on the WHC of *surimi* and *kamaboko*.

Changes of WHC of *surimi* during grinding with water (25%) and the subsequent incubation and heating were investigated by classifying water in *surimi* into Ip (Ip-A plus Ip-B), IIp plus IIip different in mobilities. The WHC of *surimi* and its heated gel, *kamaboko*, increased during salt-grinding at 3°C with the passing of time up to 60 min and decreased gradually with the time. During salt-grinding at 15°C the WHC increased within short time, but it decreased markedly with the passing of time beyond 15 min.

The WHC of *kamaboko* produced by heating salt-ground *surimi* gradually at 90°C decreased with the heating time from 10 min to 40 min. Heating rapidly at high temperature (120°C) for short time (5 - 10 min) increased the WHC of *kamaboko* higher than that heated at 90°C, but heating at high temperature for long time (25 - 40 min) remarkably decreased the WHC.

As above mentioned in 1, a *kamaboko* produced with setting incubation released more amount of water than one without incubation. Then further details on this phenomenon were investigated. The gel-strength of *kamaboko* increased more or less by the incubation before heating. During storage under a vacuum-packed condition the water-release from *kamaboko* produced with incubation was more remarkable than that without incubation. Water amounts absorbable from the incubated *surimi* and its *kamaboko* gel into a filter paper were more than those from the non-incubated. Also by the press method more amounts of easily

mobile water ( Ip-A ) were determined in the incubated *surimi* and its *kamaboko* gel. Surface hydrophobicity of the *surimi* measured for relative fluorescence intensity increased during incubating at 10°C and 30°C and the subsequent heating at 90°C. This increase in the hydrophobicity during incubation is considered to have a close relation to an increase of easily mobile water content in the incubated salt-ground *surimi* and its heated gel, "*suwari kamaboko*".

5. The water-release from packed *kamaboko* and its control by the addition of wheat starch.

Little amount of water released on the surface of casing-stuffed *kamaboko* in contact with the casing film. However, some part of "free water" existed already as released water on the cross-cut surface of slices of *kamaboko*, when it was cut. The amount of released water increased in proportion to the cross-sectional area of *kamaboko* and was highly correlated to that of Ip-A in *kamaboko* measured by the press method. The Ip-A was considered to exist in *kamaboko* as free drip and the source of water release. The released water on the cross-cut surface increased a little during storage under the non-vacuum-packed condition, whereas it remarkably increased during storage under the vacuum-packed condition. The water-release from vacuum-packed *kamaboko* is due to the capillary action, which is accelerated by the external pressure.

The Ip-A in *kamaboko* decreased with the increasing amount of added wheat starch and the gel-strength of *kamaboko* increased correspondingly. As a result, water release from vacuum-packed *kamaboko* during storage for 10 and 30 days at 5°C was largely decreased.

## 謝

## 辞

本研究を行なうにあたり，京都大学農学部教授志水 寛博士には終始懇篤なる御指導と御鞭撻を賜わり，さらにまた本論文の校閲をしていただきました。謹んで厚く御礼申し上げます。

また，京都大学食糧科学研究所助教授坂口守彦博士には研究中多大の御指導をいただきました。

本研究は日本新薬株式会社食品技術研究所において行なったもので，前所長森 一雄博士，沢田玄道所長には研究上の諸便宜を御配慮いただき，阿武尚彦博士，藤野正行氏には研究に際して多くのご協力をいただきました。さらに，駒井正一，西浦康雄両氏にはその御援助に対して謝意を表します。

## 文 献

- 1) 清水 亘, 竹林 靖: 水産製造会誌, 3, 63-72(1935).
- 2) 清水 亘: 日水誌, 12, 165-172(1944).
- 3) 平野 弘: 日水誌, 8, 29-40(1939).
- 4) 志水 寛, 藤田功夫, 清水 亘: 京大食研報告, No.21, 51-58(1958).
- 5) 志水 寛, 藤田功夫, 清水 亘: 日水誌, 26, 749-752(1960).
- 6) 岡田 稔: 東海水研報, No.36, 21-126(1963).
- 7) 食品の水—水分活性と水の挙動: 日本水産学会編, 恒星社厚生閣, 東京, 1973.
- 8) 丹羽栄二, 中山照雄, 浜田 巖: 日食工誌, 31, 496-501(1984).
- 9) 丹羽栄二, 中山照雄, 浜田 巖: 農化, 49, 449-453(1975).
- 10) E.Niwa, T.Nakayama, and I.Hamada: Nippon Suisan Gakkaishi, 46, 863-866(1980).
- 11) E.Niwa, R.Suzuki, K.Sato, T.Nakayama, and I.Hamada: Nippon Suisan Gakkaishi, 47, 915-919(1981).
- 12) 丹羽栄二: New Food Industry, 24(5), 52-62(1982).
- 13) 丹羽栄二: 魚肉ねり製品—研究と技術(志水 寛編, 日本水産学会監修), 恒星社厚生閣, 東京, 1984, pp.25-35.
- 14) T.A.Akahane, S.Chihara, Y.Yoshida, T.Tsuchiya, S.Noguchi, H.Ookami, and J.J.Matsumoto: Nippon Suisan Gakkaishi, 47, 105-111(1981).
- 15) 山下民治, 米田達雄: 日食工誌, 32, 114-119(1985).
- 16) 山下民治, 米田達雄: 日食工誌, 33, 708-712(1986).
- 17) E.Niwa, T.Wang, S.Kanoh, and T.Nakayama: Nippon Suisan Gakkaishi, 54, 2139-2142(1988).
- 18) 志賀勝治, 串田洋一: 日食工誌, 30, 421-424(1983).



- 19) R.Grau and R.Hamm : Die Naturwissenschaften, 40, 29-30(1953).
- 20) R.Grau, R.Hamm, and A.Baumann : Biochem. Z., 325, 1-11(1953).
- 21) R.Grau and R.Hamm : Die Fleischwirtschaft, 12, 733-736(1956).
- 22) R.Grau and R.Hamm : Z. Lebebsm. Untersuch. u. Forsch., 105, 446-460(1957).
- 23) E.Wierbicki and F.E.Deatherage : J. Agr. Food Chem., 58, 387-392(1958).
- 24) R.Hamm : Advan. Food Res., 10, 356-463(1960).
- 25) 鈴木たね子 : 食品の水-水分活性と水の挙動 (日本水産学会編) , 恒星社厚生閣, 東京, 1973, pp.25-37.
- 26) 松本重一郎, 新井とみ子 : 日水誌, 17, 377-384(1952).
- 27) 志水 寛, 清水 亘 : 日水誌, 19, 569-602(1953).
- 28) 富士川滲, 三宅正人 : 日水誌, 19, 1077-1082(1954).
- 29) 三宅正人, 堀口吉重, 林孝市郎 : 日水誌, 21, 1241-1243(1956).
- 30) 岡田 稔, 山崎惇子 : 東海水研報, No.21, 49-59(1958).
- 31) 志水 寛, 清水 亘 : 日水誌, 26, 911-916(1960).
- 32) 志水 寛, 吉本晴樹, 清水 亘 : 日水誌, 28, 610-615(1962).
- 33) 志水 寛, 西岡不二男 : 近大食研報告, 第2号, 23-27(1964).
- 34) 三宅正人, 田中明子 : 日水誌, 35, 311-315(1969).
- 35) 吉岡慶子, 国府田佳弘 : 日食工誌, 17, 408-411(1970).
- 36) 田端義明, 金津良一 : 日水誌, 41, 233-241(1975).
- 37) 田端義明, 金津良一 : 日水誌, 42, 1137-1144(1976).
- 38) 田端義明, 金津良一 : 日水誌, 42, 1381-1386(1976).
- 39) 青木久尚, 望月 篤, 露木英男 : 日食工誌, 29, 180-184(1982).
- 40) 辻昭二郎 : 日食工誌, 31, 104-109(1984).
- 41) 辻昭二郎 : 日食工誌, 31, 746-750(1984).
- 42) T.Sano, S.F.Noguchi, T.Tsuchiya, and J.J.Matsumoto : Nippon Suisan Gakkaishi, 52, 109-114(1986).

- 43) 岡部元雄：調理化学，4，156-162(1971)。
- 44) 丹羽栄二，小長谷庸夫，三宅正人：農化，46，295-301(1972)。
- 45) 山崎善正，江本三男，吉岡正久，福井義明：日食工誌，20，358-363(1973)。
- 46) 横山理雄：日水誌，32，1023-1030(1966)。
- 47) 三宅正人，林孝市郎，田中明子，丹羽栄二：日水誌，37，534-539(1971)。
- 48) 西岡不二男，町田 律，志水 寛：日水誌，49，1233-1238(1983)。
- 49) 丹羽栄二，中山照雄，浜田 巖：日水誌，49，245-249(1983)。
- 50) 岡田 稔：新版魚肉ねり製品（岡田 稔，衣巻豊輔，横関源延編），恒星社厚生閣，東京，1981，pp.177-208。
- 51) 高木一郎：食品の水—水分活性と水の挙動（日本水産学会編），恒星社厚生閣，東京，1973，pp.95-100。
- 52) 鮫島邦彦：肉の科学，28，151-163(1987)。
- 53) 須山三千三，志水 寛：新版魚肉ねり製品（岡田 稔，衣巻豊輔，横関源延編），恒星社厚生閣，東京，1981，pp.1-41。
- 54) T.P.Labuza and P.P.Lewicki：J. Food Sci.，43，1264-1273(1978)。
- 55) S.J.Ritchey and R.L.Hostetler：J. Food Sci.，29，413-419(1964)。
- 56) C.M.Lee and K.M.Patel：J. Texture Studies，15，67-73(1984)。
- 57) G.R.Trout：Meat Sci.，23，235-252(1988)。
- 58) E.Wierbicki，L.E.Kunkle，and F.E.Deatherage：Food Technol.，11(2)，69-73(1957)。
- 59) E.Wierbicki，M.G.Tiede，and R.C.Burrell：Fleischwirts.，14(10)，948-951(1962)。
- 60) B.Dagbjartsson and M.Solberg：J. Food Sci.，37，499-500(1972)。

- 61) C.A.Jauregui, J.M.Regenstein, and R.C.Baker : J. Food Sci., 46, 1271-1273(1981).
- 62) K.Hofmann, P.Jolley, and E.Blüchel : Fleischwirts., 60(9), 1717-1720(1980).
- 63) O.Eide, T.Börresen, and T.Ström : J. Food Sci., 47, 347-354 (1982).
- 64) P.Sherman : Food Technol., 14(2), 90-94(1960).
- 65) W.O.Miller, R.L.Saffle, and S.B.Zirkle : Food Technol., 22, 1139-1142(1968).
- 66) P.E.Bouton, P.V.Harris, and W.R.Shorthose : J. Food Sci., 37, 351-355(1972).
- 67) A-M.Hermansson and M.Lucisano : J. Food Sci., 47, 1955-1964 (1982).
- 68) K.Hofmann : Fleischwirts., 55, 25-30(1975).
- 69) R.G.Kauffman, G.Eikelenboom, P.G. van der Wal, G.Merkus, and M.Zaar : Meat Sci., 18, 191-200(1986).
- 70) C.F.Hazlewood, D.C.Chang, B.L.Nichols, and D.E.Woessner : Biophys. J., 14, 583-606(1974).
- 71) 鈴木たね子, 竹内 誠 : 日食工誌, 17, 110-112(1970).
- 72) 鈴木たね子 : 東海水研報, No.75, 47-53(1973).
- 73) A.A.Taylor : Food Technol., 15, 536-540(1961).
- 74) T.P.Labuza : Food Technol., 22, 263-272(1968).
- 75) L.B.Rockland : Food Technol., 23, 1241-1251(1969).
- 76) 柴崎一雄 : 食品の水-水分活性と水の挙動 (日本水産学会編), 恒星社厚生閣, 東京, 1973, pp.49-62.
- 77) 秋葉 稔 : 食品の水-水分活性と水の挙動 (日本水産学会編), 恒星社厚生閣, 東京, 1973, pp.101-116.
- 78) C. van der Berg : in "Properties of Water in Foods"

- (ed. by D.Simatos and J.L.Multon), NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985, pp.119-131.
- 79) 柴崎一雄, 大谷史郎, 深野駿一: 日食工誌, 14, 296-303(1967).
- 80) 柴崎一雄, 大谷史郎, 常田武彦: 日食工誌, 15, 59-66(1968).
- 81) D.J.Wright, I.B.Leach, and P.Wilding: J. Sci. Food Agric., 28, 557-564(1977).
- 82) E.Stabursvik and H.Martens: J. Sci. Food Agric., 30, 1034-1042(1980).
- 83) K.Samejima, M.Ishioroshi, and T.Yasui: Agric. Biol. Chem., 47, 2373-2380(1983).
- 84) D.J.Wright and P.Wilding: J. Sci. Food Agric., 35, 357-372 (1984).
- 85) T.Akahane, S.Chihara, Y.Yoshida, T.Tsuchiya, S.Noguchi, H.Ookami, and J.J.Matsumoto: Nippon Suisan Gakkaishi, 50, 1029-1033(1984).
- 86) L.S.Aljawad and J.A.Bowers: J. Food Sci., 53, 376-382(1988).
- 87) 厚生省環境衛生局食品衛生課, 乳肉衛生課, 食品化学課: 食品衛生研究, 24, 13-56(1974).
- 88) 秋葉 稔: 水産生物化学・食品学実験書 (斎藤恒行, 内山 均, 梅本 滋, 河端俊治編), 恒星社厚生閣, 東京, 1974, pp.341-351.
- 89) P.T.Vos and T.P.Labuza: J. Agr. Food Chem., 22, 326-327 (1974).
- 90) T.P.Labuza, K.Acott, S.R.Tatini, and R.Y.Lee: J. Food Sci., 41, 910-917(1976).
- 91) 化学便覧: 日本化学会編, 改訂2版, 丸善, 東京, 1975, pp.675.
- 92) S.M.Henderson: Agric. Eng., 33, 29-32(1952).
- 93) S.Brunauer, P.H.Emmett, and E.Teller: J. Am. Chem. Soc., 93, 514-516(1971).

- 94) 土屋亮吉：新実験化学講座9，分析化学Ⅱ（日本化学編），丸善，東京，1977，pp.509-520.
- 95) O.R.Fennema：in "Food Proteins" (ed. J.R.Whitaker and S.R. Tannenbaum), Avi Publ. Westport, Connecticut, 1977, pp.48-54.
- 96) R.Hamm：in "Muscle as Food" (ed. P.J.Bechtel), Academic Press, New York, 1986, pp.135-199.
- 97) 志水 寛，清水 亘，池内常郎：日水誌，20，209-212(1954).
- 98) 志水 寛：魚肉蛋白に関する原料学的研究，京都大学学位請求論文，p.181(1961).
- 99) 三宅正人，田中明子：日水誌，35，311-315(1969).
- 100) 志水 寛，藤田功夫，清水 亘：日水誌，26，749-752(1960).
- 101) J.M.Regenstein, C.A.Jauregui, and R.C.Baker：J. Food Biochemi., 8，123-131(1984).
- 102) 清水 亘，竹林 靖：水産製造会誌，3，170-181(1935).
- 103) 岡田 稔，山崎惇子：東海水研報，No.13，85-90(1953).
- 104) 志水 寛，清水 亘，池内常郎：日水誌，20，295-297(1954).
- 105) 志水 寛，清水 亘：日水誌，21，501-502(1955).
- 106) Z.G.Weinberg, J.M.Regenstein, and R.C.Baker：J. Food Biochem., 8，215-227(1984).
- 107) P.E.Bouton, P.V.Harris, and W.R.Shorthose：J. Food Sci., 36，435-439(1971).
- 108) G.R.Trout and G.R.Schmidt：Meat Sci., 20，129-147(1987).
- 109) H.Harding Thomsen and P. Zeuthen：Meat Sci., 22，189-201(1988).
- 110) G.Offer and J.Trinick：Meat Sci., 8，245-281(1983).
- 111) E.J.Puolane and R.N.Terrell：J. Food Sci., 48，1022-1024(1983).
- 112) K.J.Prusa and J.A.Bowers：J. Food Sci., 49，709-720(1984).

- 113) B.C.Paterson, F.C.Parrish, and M.H.Stromer : J. Food Sci., 53, 1258-1265(1988).
- 114) P.Knight and N.Parsons : Meat Sci., 24, 275-300(1988).
- 115) E.Niwa, E.Chen, S.Kanoh, and T.Nakayama : Nippon Suisan Gakkaishi, 54, 1371-1374(1988).
- 116) 三宅正人 : 日水誌, 31, 464-470(1965).
- 117) R.Hamm and H.Iwata : Z. Lebensm. -Unters.- Forsch., 117, 20-23 (1962).
- 118) 西本慎一郎, 新井健一 : 日水誌, 54, 1429-1436(1988).
- 119) 志水 寛 : 日水誌, 40, 175-179(1974).
- 120) 志水 寛, 町田 律, 竹並誠一 : 日水誌, 47, 95-104(1981).
- 121) 清水 亘, 志水 寛, 西出 亨 : 京大食研報告, No.23, 1-6(1960).
- 122) 森 一雄, 赤羽義章, 鍋谷 修 : 昭和53年度日本水産学会秋季大会講演要旨集, 174(1978).
- 123) 佐藤繁雄, 中川則和, 土屋隆英, 松本重一郎 : 日水誌, 53, 649-658 (1987).
- 124) 丹羽栄二 : 日水誌, 41, 907-910(1975).
- 125) E.Niwa, T.Nakayama, and I.Hamada : Nippon Suisan Gakkaishi, 47, 179-182(1981).
- 126) E.Niwa, K.Sato, R.Suzuki, T.Nakayama, and I.Hamada : Nippon Suisan Gakkaishi, 47, 817-821(1981).
- 127) E.Niwa, R.Suzuki, and I.Hamada : Nippon Suisan Gakkaishi, 47, 1389(1981).
- 128) E.Niwa, T.Nakayama, and I.Hamada : Agr. Biol. Chem., 45, 341-344(1981).
- 129) 丹羽栄二, 加納 哲, 中山照雄 : 農化, 60, 279-285(1986).
- 130) 伊藤慶明, 吉中禮二, 池田静徳 : 日水誌, 45, 341-345(1979).
- 131) 伊藤慶明, 吉中禮二, 池田静徳 : 日水誌, 45, 455-458(1979).

- 132) 伊藤慶明, 吉中禮二, 池田静徳: 日水誌, 45, 1023-1025(1979).
- 133) 伊藤慶明, 吉中禮二, 池田静徳: 日水誌, 46, 617-620(1980).
- 134) 伊藤慶明, 吉中禮二, 池田静徳: 日水誌, 46, 621-624(1980).
- 135) 伊藤慶明, 吉中禮二, 池田静徳: 日水誌, 50, 357(1984).
- 136) 志水 寛, 清水 亘: 日水誌, 20, 893-894(1955).
- 137) 志水 寛, 清水 亘: 日水誌, 20, 895-897(1955).
- 138) 志水 寛, 池内常郎, 清水 亘: 日水誌, 20, 898-901(1955).
- 139) 金子雄三, 伊藤 武, 高木 脩, 福島 清: 日水誌, 36, 88-94  
(1970).
- 140) 岡田 稔, 右田正男: 日水誌, 22, 265-268(1956).
- 141) 岡田 稔, 山崎惇子: 日水誌, 22, 583-588(1957).
- 142) 岡田 稔, 山崎惇子: 日水誌, 23, 476-482(1957).
- 143) 岡田 稔, 山崎惇子: 日水誌, 25, 435-439(1959).
- 144) 岡田 稔, 山崎惇子: 日水誌, 25, 440-447(1959).
- 145) 山澤正勝: 高温加熱による魚肉ねり製品の品質劣化とその防止に  
関する研究, 京都大学学位請求論文, p.112(1989).
- 146) 池内常郎: 日水誌, 30, 75-81(1964).